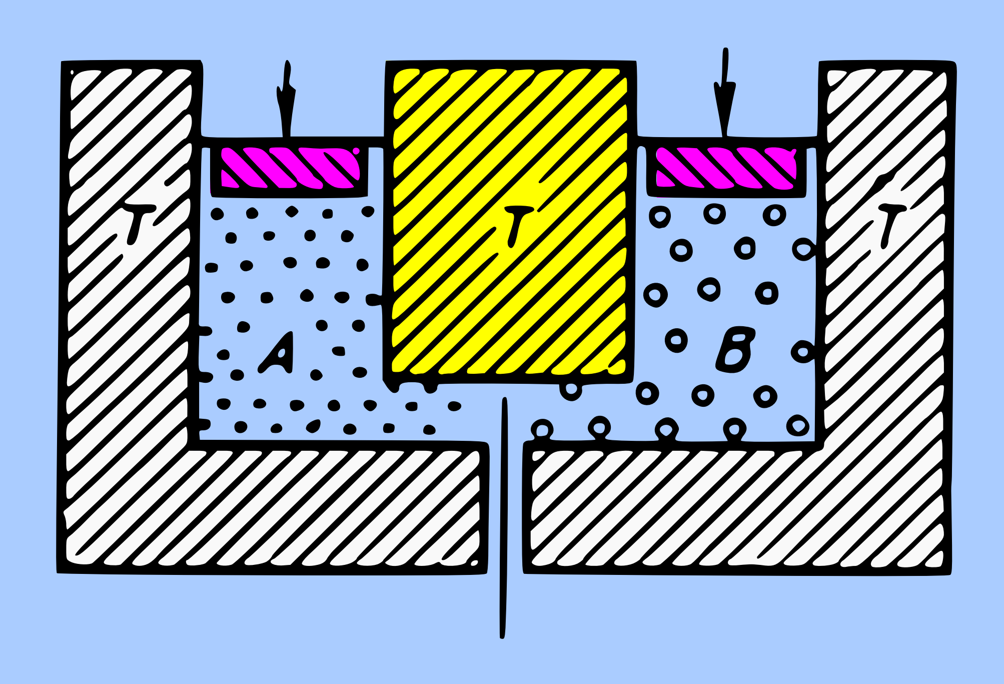
V. Soliakov

INITIATION À LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



Éditions Mir Moscou

В. К. СОЛЯКОВ

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА

V. SOLIAKOV

INITIATION À LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

ÉDITIONS MIR • MOSCOU

Traduit du russe
par *L. Etina*

На французском языке

PRÉFACE

Dans les différentes branches de la science et de la technique les modes de calcul fondés sur la thermodynamique chimique trouvent de plus en plus un vaste domaine d'application. Les ingénieurs, les techniciens et les étudiants dont la formation dans le domaine de la chimie n'est pas fondamentale, sont souvent amenés à avoir affaire aux notions et aux méthodes de la thermodynamique chimique. D'autre part, tous les ouvrages publiés actuellement sur les questions de la thermodynamique chimique s'adressent pratiquement aux étudiants et ingénieurs de spécialités chimiques. L'usage de tels ouvrages en vue de l'étude préliminaire et, surtout, des études individuelles présente certaines difficultés pour d'autres spécialistes que les chimistes.

Le présent manuel est destiné à l'usage du lecteur qui procède aux études individuelles de la thermodynamique chimique dont la formation de base dans le domaine des mathématiques, de la physique et de la chimie se limite au programme adopté pour les étudiants des facultés non spécialisées dans la chimie. Il se donne pour objet d'apporter son appui à l'assimilation des notions et des méthodes de la thermodynamique chimique dans des limites qui permettent de faire les calculs thermodynamiques des réactions chimiques et d'utiliser correctement les résultats de ces calculs. Après avoir assimilé la matière présentée dans ce livre, on peut procéder à une étude plus approfondie en faisant appel à la littérature supplémentaire appropriée.

Afin d'accroître l'efficacité d'assimilation de la discipline en question par le lecteur, le manuel propose une des variantes des méthodes d'enseignement programmé (enseignement d'après le programme ramifié).

Les méthodes d'enseignement programmé contribuent à la compréhension plus profonde de la matière et à l'intensification du processus d'enseignement, autrement dit elles réduisent le temps nécessaire à assimiler

un ensemble de connaissances déterminé. Un tel effet est obtenu grâce à la division du processus d'enseignement en un nombre important d'étapes distinctes, au contrôle des résultats de l'étude à la fin de chaque étape et à la correction de l'enseignement ultérieur suivant les résultats de chaque contrôle.

Les méthodes d'enseignement programmé sont utilisées le plus souvent lorsqu'il est nécessaire qu'une quantité strictement déterminée d'information soit retenue par l'élève. L'enseignement programmé de la thermodynamique chimique peut être particulièrement utile du fait qu'il permet de vérifier l'exactitude de compréhension des idées et des notions fondamentales, car on ne peut les manipuler que si leur sens est bien compris.

Le présent ouvrage est la synthèse d'un manuel et d'un recueil de problèmes. Les principes de la thermodynamique chimique y sont énoncés de telle façon que plusieurs déductions importantes découlant des principes les plus généraux doivent se faire par le lecteur lui-même, c.-à-d. que l'assimilation des notions thermodynamiques au cours de l'enseignement portera un caractère créateur.

L'auteur tient à remercier vivement les collaborateurs de l'Institut d'énergétique de Moscou S. Morosov, docteur ès sciences techniques, A. Gromoglassov, candidat ès sciences techniques, V. Pokrovski, ingénieur, et les collaborateurs de l'Université de Moscou E. Ermine, docteur ès sciences chimiques, M. Dantchevskaïa, candidat ès sciences chimiques, et A. Lopatkine, candidat ès sciences chimiques, pour l'aide efficace qu'ils lui ont apporté durant la conception et la rédaction de ce livre.

INDICATIONS MÉTHODIQUES

Le présent manuel se distingue du livre classique. Tout ce qu'il contient est divisé en items numérotés, cependant le livre ne peut être lu comme d'ordinaire, de la page 1 à la page 2 jusqu'à la dernière page.

Chaque item se termine par une question de contrôle pour laquelle plusieurs variantes des réponses sont présentées. Après avoir étudié un item et pris connaissance de la question de contrôle, il convient de choisir une seule réponse et de procéder à la lecture de l'item dont le numéro est indiqué vis-à-vis d'une variante choisie.

A chaque question de contrôle n'est proposée qu'une seule réponse correcte ; le numéro lui attribué est celui de l'item suivant. Quant aux autres réponses, elles sont erronées. Les numéros indiqués vis-à-vis d'elles sont les numéros des items supplémentaires qui présentent l'explication de l'erreur d'une réponse donnée, l'analyse plus détaillée de l'essentiel du problème et les indications facilitant sa résolution. Ainsi, si la réponse choisie n'est pas correcte, on expliquera d'une manière exhaustive pourquoi elle ne convient pas. Après quoi le lecteur doit se retourner à la question de contrôle afin de choisir de nouveau une réponse.

Si la réponse choisie est bonne, mais la question ou sa résolution ne sont pas suffisamment claires (c.-à-d. que le choix est, dans certaine mesure, fortuit), il faudra lire les items relatifs aux autres réponses. Ceci permettra au lecteur de mieux comprendre l'essentiel de la question et bien assimiler la matière étudiée.

Si la question est claire et que le lecteur ait réussi lui-même à répondre à cette question, on passera à l'item suivant. Ce dernier se termine également par une question de contrôle pour laquelle plusieurs réponses sont données ; il faudra y choisir une réponse correcte, etc.

Il est à noter que les questions de contrôle sont formulées de telle sorte que le texte précédent ne contienne pas de réponses prêtes. Afin de répondre à chaque ques-

ton, il faudra se servir en premier lieu des données faisant l'objet de l'item qu'on va lire. Il sera difficile de répondre à certaines questions sans rappeler la matière étudiée précédemment. Le résumé du texte principal des items fait par le lecteur dès le début de l'étude de ce livre ou, au moins, l'inscription de leurs numéros dans l'ordre de succession logique de l'énoncé faciliteront la tâche.

Pour la commodité de recherche des formules et des figures elles sont numérotées suivant l'ordre de leur disposition dans les chapitres (par analogie avec la numération des items) indépendamment de la succession dans laquelle elles sont rencontrées à la lecture du texte.

Le premier item est à la page suivante.

0.1. Objet et méthode de la thermodynamique chimique

La thermodynamique étudie les différents processus en envisageant les variations d'état énergétique des corps y participant. Ce sont les quantités de travail et de chaleur fournies ou reçues au cours du processus qui peuvent caractériser ces variations.

Les variations d'état énergétique sont liées à la modification de certaines propriétés des corps telles que l'état d'agrégation, le pouvoir de dissoudre d'autres corps, de réagir chimiquement, etc. La thermodynamique est donc fondée sur les rapports déterminés qui existent entre les modifications des propriétés des corps dans un processus quelconque et les caractéristiques énergétiques de ce dernier — la chaleur et le travail.

La thermodynamique permet d'étudier:

1) le passage de l'énergie des uns corps à des autres et d'une forme à une autre;

2) les effets énergétiques des différents processus physiques et chimiques se déroulant dans des conditions diverses;

3) les possibilités, le sens et la limite de déroulement de ces processus.

On distingue trois parties de la thermodynamique: *générale*, *technique* et *chimique*.

La *thermodynamique générale* étudie les bases théoriques de toutes les branches de la thermodynamique et leur application aux certains phénomènes physiques (électriques, magnétiques, d'émission, etc.).

Dans la *thermodynamique technique* on étudie les transformations réciproques de la chaleur et du travail valables surtout pour la construction et l'exploitation des machines thermiques.

L'objet de la *thermodynamique chimique* est l'étude des différentes transformations chimiques et physico-chimiques, c.-à-d. les processus dans lesquels la structure ou la composition chimique varie (en influant en particulier sur l'état d'agrégation et la modification cristalli-

ne des corps). On utilise la thermodynamique chimique pour l'analyse théorique de toute la variété de processus de la technologie chimique actuelle.

La thermodynamique moderne comme science rigoureusement déductive repose sur deux principes plus généraux et universels (1[er] et 2[e] principe de la thermodynamique) qui constituent la synthèse des données expérimentales accumulées par l'homme, d'où découlent les conséquences pour les cas particuliers. De plus, la concrétisation des conditions considérées s'effectue par progression graduelle. Par exemple, du premier principe ressortent d'abord les conséquences valables pour n'importe quels processus qui interviennent sous pression (ou à volume) constante, puis superpose la deuxième limitation — la constance de la température; ensuite, la série de processus considérés ne se limite qu'aux réactions chimiques (ou transitions de phase), etc.

La thermodynamique chimique est utile en tant que moyen d'étude des processus physico-chimiques, car elle n'exige pas de renseignements sur leur mécanisme réel. Dès le début la thermodynamique existait indépendamment de la physique statistique, mais depuis quelques dizaines d'années la fusion de certaines de leurs branches a eu lieu. De ce fait, on a réussi d'éclaircir le sens physique de plusieurs grandeurs abstraites dont opère la thermodynamique et d'élargir les possibilités de leur définition quantitative *.

La thermodynamique permet de définir les possibilités et le sens de déroulement spontané des processus, la quantité d'énergie libérée (ou absorbée), mais ne donne aucune indication sur la vitesse de ces processus. La section spéciale de la chimie physique — la cinétique chimique — est consacrée à l'étude de la vitesse des réactions.

0.2. Données préliminaires sur les notions fondamentales de la thermodynamique chimique

La thermodynamique chimique comme toute autre science théorique opère des notions dont le sens est rigoureusement déterminé. C'est pourquoi il est impossible de la traiter sans se familiariser avec certaines notions fondamentales.

On appelle *système thermodynamique* (ou tout court

---

* Les problèmes de la thermodynamique statistique ne font pas l'objet du présent ouvrage (sauf le paragraphe relatif à l'entropie).

système) un corps ou un ensemble de corps en interaction, que l'on peut isoler mentalement dans l'espace matériel. Le reste de l'espace avec tout ce qu'il renferme est appelé *milieu extérieur* (ou simplement *milieu*). Le système doit comporter un nombre suffisamment grand de particules (atomes, molécules, électrons) pour qu'on puisse y appliquer les notions de thermodynamique telles que la chaleur, la température, la pression, etc.

Le système est *homogène* s'il n'y a pas d'interfaces séparant ses parties, différentes en leurs propriétés, et *hétérogène*, si ces interfaces existent.

On appelle *phase* l'ensemble de toutes les parties homogènes du système qui sont les mêmes quant à leur composition et leurs propriétés (ne dépendant pas de la quantité de substance), ensemble séparé des autres parties du système par une interface.

Le système est considéré comme *isolé* ou *fermé* si son volume est constant et qu'il n'y ait aucun échange entre ce système et l'extérieur.

Le système est toujours en tel ou tel *état* avec toutes les propriétés physiques et chimiques qui en résultent. Toute caractéristique du système peut être appelée soit *paramètre thermodynamique d'état* si on la considère comme une des variables indépendantes déterminant l'état du système, soit *fonction d'état* si cette caractéristique n'est pas incluse dans un nombre de ces variables. L'ensemble des paramètres d'état permet de définir quantitativement l'état du système.

Pour le système et ses parties on distingue les propriétés *intensives* qui sont indépendantes de la quantité de matière (c.-à-d. du nombre de moles) telles que la pression, la température, le volume spécifique, la composition chimique, etc., et les propriétés *extensives* qui dépendent de la quantité de matière — la masse, le volume, etc. Il est évident que les propriétés extensives du système comme de ses parties isolées ne peuvent être les mêmes.

Un état qui est invariable dans le temps en l'absence de changements quelconques du milieu extérieur est appelé *état d'équilibre* du système. Ce dernier est alors appelé *système d'équilibre*. Un état dont l'invariance dans le temps est due à certaines variations du milieu extérieur est appelé *état stationnaire* ou *stable*.

Les états d'équilibre des systèmes ne sont possibles qu'en présence de combinaisons déterminées de valeurs des paramètres d'état. On appelle *équation d'état* l'expression mathématique qui traduit l'interdépendance de ces paramètres pour un système d'équilibre donné.

0-1 L'équation la plus simple est celle de Clapeyron-Mendéléev :

$$pV = RT \quad (0.1)$$

où p est la pression du gaz, Pa ; V, le volume molaire, m^3/mole ; T, la température absolue, °K ; $R = 8{,}314$ J/(°K·mole), la constante universelle des gaz.

Cette équation déduite d'abord à partir des données expérimentales a été établie ensuite à l'aide des méthodes de la physique statistique pour le *gaz* dit *parfait* — un système idéalisé comportant des particules (molécules) dont le volume propre est infinitésimal devant celui de tout le système et qui sont en mouvement chaotique permanent en interagissant les unes avec les autres par collisions absolument élastiques. Compte tenu du volume molaire défini comme le rapport du volume total du système v à la quantité de matière n (nombre de moles) qu'il contient, l'équation (0.1) est souvent utilisée sous une autre forme :

$$pv = nRT \quad (0.2)$$

Question de contrôle

En tant que système thermodynamique considérons un barreau A dont les extrémités sont en contact avec les corps B et C ayant une température différente $T_B \neq T_C$. Les corps B et C sont suffisamment grands et leur température en un laps de temps considéré ne varie pratiquement pas. La température en chaque point du barreau A a atteint une valeur déterminée et ne varie pas non plus. Quel est l'état du barreau ?

1. Etat stable **0-10**
2. Etat d'équilibre **0-6**
3. Etat hors d'équilibre et instable **0-11**

0-2 2. «A_e est égal au travail total maximal du processus».
Dans le cas général la réponse n'est pas correcte.

Vous avez exactement résolu que le travail obtenu sera *maximal*, puisque la force électromotrice (f.é.m.) est la tension aux bornes d'une pile en circuit ouvert (le courant n'y passe pas) ou pour la valeur du courant infinitésimale. De plus, la réaction chimique se déroule avec une vitesse trop faible dans des conditions qui se distinguent de l'équilibre de façon infinitésimale. Dans le cas de l'accroissement du courant qui traverse la pile, la tension aux bornes diminue; il en résulte que $A_e < A^{max}$.

Cependant, le travail défini suivant la f.é.m. sera le travail *total* de la réaction chimique dans le cas seulement où le volume du système renfermé dans la pile ne varie pas. Dans le cas contraire, par exemple quand tous les réactifs primaires sont liquides et que parmi les produits de la réaction il y a des gaz qui se dégagent dans l'atmosphère, il convient de tenir compte du travail de détente qui fait partie du travail total.

Lisez encore une fois l'item 0-4 et choisissez une réponse qui est plus précise.

0-3 2. «Segment $\Delta x = x_2 - x_1$».
La réponse n'est pas correcte.

•

Dans le modèle considéré à chaque position du point sur le plan x, y (à chaque état du système) correspond une valeur numérique déterminée de la coordonnée x. Le segment $\Delta x = x_2 - x_1$ peut être trouvé par intégration classique des différentielles totales:

$$\Delta x = \int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1$$

Ainsi, x est le paramètre d'état du système et Δx, sa variation.

La surface S au-dessous de la courbe du processus ne peut être «attachée» à un point quelconque du plan x, y. Il est impossible d'affirmer, par exemple, que l'aire hachurée S sur la figure 0.2. correspond au point *2*. Elle correspond au passage du point *1* au point *2* dont le chemin est parfaitement déterminé. C'est pourquoi on ne peut écrire:

$$\Delta S = \int_1^2 dS$$

et la forme juste de l'écriture sera:

$$S_{1\to 2} = \sum_{1\to 2} \delta S = \int_1^2 \delta S$$

Il est évident que la valeur de cette intégrale sera différente suivant les trajectoires du point (différents chemins du processus), c.-à-d. que la surface S est liée d'une manière parfaitement déterminée au processus considéré.

Passez à l'item 0-10 et choisissez une réponse correcte.

3. « $A_d^{max} - A_d = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ ».

La réponse est correcte.

0.4. Processus d'équilibre et hors d'équilibre

Pour obtenir le travail maximal, il faut obtenir une égalité des forces d'action et de réaction. Une telle égalité signifie l'équilibre, c'est pourquoi les processus hypothétiques qui sont réalisés mentalement en respectant cette condition sont appelés *processus d'équilibre*. Il est clair que le processus d'équilibre n'est pratiquement pas réalisable, mais en principe on peut s'approcher de lui le plus près possible si la différence entre la force d'action et celle de réaction diminue jusqu'à une valeur infinitésimale. Plus cette différence est petite, plus lent est le déroulement de ce processus ; à la limite la durée de ce processus tendra à l'infini. Ainsi, les processus d'équilibre sont des processus *indéfiniment lents*.

Puisque la différence entre la force d'action et celle de réaction dans un processus d'équilibre est infinitésimale, le changement de signe de la valeur de cette différence ne peut provoquer que la variation du sens de ce processus. Ainsi, les processus d'équilibre sont *réversibles*. Ils permettent au système de revenir à son état initial sans variations résiduelles quelconques du système lui-même ou du milieu extérieur.

Il est essentiel de souligner qu'il existe une distinction entre la notion thermodynamique de réversibilité et celle de cinétique chimique. Dans la cinétique la réaction chimique est considérée comme réversible si sa vitesse résultante est définie par une différence de vitesses de son déroulement dans le sens direct et inverse ; de plus, la valeur de cette différence n'a aucune limitation. En ce qui concerne la réversibilité thermodynamique, il est nécessaire que la réaction soit réalisée dans les conditions infiniment proches de l'équilibre, quand la différence entre les vitesses des processus direct et inverse est infinitésimale.

Si la force varie au cours du processus dont elle est responsable, la variation appropriée de la force de réaction est indispensable pour réaliser un processus en équilibre de telle sorte qu'en chaque instant les forces d'action et de réaction soient égales jusqu'à une valeur infiniment petite près. Autrement dit, on peut considérer le déroulement d'un tel processus comme une série d'états

d'équilibre dont le nombre est infini, la différence qui existe entre eux étant infiniment faible.

Tous les processus réels spontanés se déroulent avec une vitesse finie et sont conditionnés par une différence finie des forces d'action et de réaction. C'est pourquoi ils sont *hors d'équilibre* et, par conséquent, *irréversibles*. Le travail de ces processus en fonction des conditions est susceptible de prendre n'importe quelles valeurs, de 0 à A^{max}.

Il est évident que c'est le travail maximal qu'il faut mettre en jeu en vue de décrire les variations d'état énergétique des corps dans les processus divers, car ce travail, à la différence du travail réel, ne peut être défini de façon univoque que lors de l'étude du système lui-même (sans tenir compte du milieu extérieur). Lors de la détermination de A^{max} le processus réel est à remplacer mentalement par le processus d'équilibre; de plus, les états initial et final du système doivent être tels qu'ils sont observés dans le processus réel.

Les sections de la thermodynamique décrites dans le présent ouvrage ne concernent que les processus d'équilibre. C'est pourquoi il s'agissera dans la suite du travail *maximal* (sauf quelques cas particuliers). Pour simplifier l'écriture, on le désignera par A sans indice «max».

Question de contrôle

Beaucoup de réactions chimiques peuvent être réalisées dans la pile galvanique; de plus, pour le débit de 1 Eq-g de corps réagissant l'électricité $F \approx 9{,}65 \cdot 10^4$ C (nombre de Faraday) parcourt le circuit électrique. Le travail électrique effectué est alors égal à

$$A_e = UF$$

où U est la différence de potentiel aux bornes de la pile galvanique.

Quel sens thermodynamique aura la grandeur A_e si, lors de son calcul, on utilise, au lieu de la tension aux bornes de la pile galvanique fonctionnant, sa force électromotrice?

1. A_e est égal au travail utile maximal du processus (réaction chimique) — 0-13
2. A_e est égal au travail total maximal du processus — 0-2
3. A_e est égal au travail utile du processus (inférieur au travail utile maximal) — 0-9

0-5 3. « $A_d^{max} - A_d = p_2 (v_2 - v_1)$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Dans l'exemple considéré p_2 est la pression du système en un instant arbitrairement choisi et non pas celle du milieu qui résiste à la détente. La contre-pression est constante et nulle. Donc le travail de détente A_d est aussi nul.

Il est impossible de définir le travail de détente maximal A_d^{max} si l'on utilise la valeur finale de la pression p_2 ou la valeur initiale de la pression p_1 seulement, puisqu'au cours du processus p varie continuellement de p_1 à p_2.

Passez à l'item **0-7**.

0-6 2. «Etat d'équilibre».

La réponse n'est pas correcte.

La température et les autres propriétés en un point quelconque du système (barreau) sont invariables, ce qui est dû aux processus intervenant dans le milieu extérieur. Si, pour fixer les idées, on prend $T_B > T_C$, le corps B fournit continûment de la chaleur au barreau qui la cède à la même vitesse au corps C. Il en résulte que l'état énergétique des corps B et C faisant partie du milieu extérieur varie continuellement, bien que cet état du système considéré soit invariable.

Retournez à l'item 0-1.

3. «Surface S».
C'est correct.

0.3. Chaleur et travail du processus

La chaleur et le travail sont considérés dans la thermodynamique comme caractéristiques quantitatives de deux formes *d'échange* d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

La *chaleur* ou l'*effet thermique* du processus Q est la caractéristique quantitative de l'énergie que le milieu extérieur fournit (reçoit) au système au cours d'un processus donné sous forme d'énergie cinétique d'un mouvement thermique ou *chaotique* des particules (atomes, molécules, électrons, etc.).

Etant donné que la notion thermodynamique de chaleur caractérise l'énergie *fournie*, on ne peut l'utiliser que pour un processus quelconque; cette notion ne correspond absolument pas aux concepts classiques sur les corps chauds et froids en tant que corps «contenant plus ou moins de chaleur».

Dans le cas où il y a un échange d'énergie entre le milieu extérieur et le système, il est d'usage de considérer la chaleur du processus comme positive ($Q > 0$). Le processus qui s'accompagne d'un effet thermique positif est appelé *endothermique*. Dans le cas contraire ($Q < 0$) le processus est *exothermique*.

Afin d'éviter les erreurs en définissant la valeur et le signe de la chaleur du processus, il importe de se représenter nettement les limites du système auquel se rapporte l'indice cherché. Expliquerons ceci par un exemple.

Dans un récipient calorifugé idéalement et rempli d'un liquide à température T_1 est mis un solide de température T_2; de plus $T_2 > T_1$. La valeur de la chaleur du processus commencé (égalisation des températures du solide et du liquide) sera différente en fonction de ce que l'on considérera comme un système. Si nous nous intéressons à la variation d'état d'un solide, il ne faut inclure que celui-ci dans le système, en rapportant le liquide au milieu extérieur. Puisqu'un tel système cède l'énergie (se refroidit), nous obtiendrons $Q < 0$. Si l'on prend le liquide en tant que système, en supposant que le solide fait partie du milieu extérieur, alors $Q > 0$. Enfin, pour un système englobant un liquide et un solide $Q = 0$, car l'isolation thermique du récipient exclut tout échange thermique entre ce système et le milieu extérieur.

0-7 Les systèmes isolés thermiquement de l'extérieur (la quantité de chaleur échangée est nulle) ainsi que les processus pour lesquels $Q = 0$ sont appelés *adiabatiques*; l'isolation thermique qui empêche le système d'échanger de chaleur avec le milieu extérieur est appelée *enveloppe adiabatique*.

Le travail A est la seconde caractéristique énergétique des processus, analogue à la chaleur en ce qu'il montre également la quantité d'énergie reçue (fournie) par le système au cours du processus. Mais le travail caractérise l'échange énergétique sous forme d'énergie cinétique d'un mouvement *ordonné*, *orienté* des particules.

A partir des définitions de la chaleur et du travail, on peut constater que ces notions ne sont applicables dans la thermodynamique qu'aux processus et non pas aux états de systèmes. C'est pourquoi les expressions simplifiées telles que «système fournit du travail (ou de la chaleur)» portent un caractère conventionnel; il faudrait dire plus rigoureusement « le système fournit de l'énergie sous forme de travail (ou de chaleur)».

On considère le travail comme positif ($A > 0$) si le système l'effectue contre le milieu extérieur. Selon le caractère des particules mobiles et des forces les sollicitant on distingue le travail mécanique, électrique, des forces superficielles, etc. Souvent on dégage de toutes les formes du travail exercé par le système le travail mécanique effectué contre les forces de pression, dit *travail de détente*. A cet effet, on considère le travail total du processus A comme la somme

$$A = A_d + A' \qquad (0.3)$$

où A_d est le travail de détente et A', les autres formes de travail réunies par un terme générique de «*travail utile*»*.

Pour un même processus d'un système donné le travail total et ses deux composantes peuvent prendre les valeurs diverses, de zéro à un certain maximum propre à ce processus. Ces valeurs, c.-à-d. les valeurs *réelles* de A, A_d, A', obéissent aux processus qui interviennent non seulement dans le système, mais aussi dans le milieu extérieur. Considérons cette dépendance sur un exemple du travail de détente.

Supposons qu'il existe deux récipients contenant du gaz (fig. 0.1); de plus, la pression de gaz dans le premier récipient est supérieure à celle dans le deuxième ($p_1 > p_2$).

---

* Le terme généralement admis dans la thermodynamique est manqué (dans les machines thermiques, par exemple, le travail de détente est un travail utile).

0-7 Les récipients sont reliés par un tube dans lequel il y a un piston idéalement mobile. Déterminons le travail que le gaz se trouvant dans le premier récipient («système») effectue lors du déplacement du piston. Pour simplifier, supposons que les rapports entre les dimensions du tube

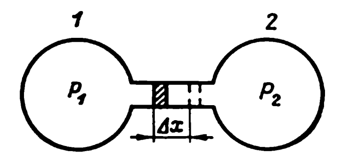


Fig. 0.1. Détermination du travail de détente

et celles des récipients sont tels que lors du déplacement du piston Δx les pressions p_1 et p_2 ne varient pratiquement pas.

Pour définir le travail mécanique, on se sert de produit du chemin parcouru par la force s'opposant au mouvement. Donc si la surface du piston est égale à f

$$A_d = \Delta x f p_2 \tag{0.4}$$

ou

$$A_d = \Delta v p_2 \tag{0.5}$$

où Δv est la variation de volume de chacune des deux parties du système séparées par le piston.

Il est évident que le gaz expansible (celui qui se trouve dans le récipient *1*) peut effectuer sur le même trajet Δx un travail réel différent en fonction de la pression dans le récipient *2*. Si l'on fait augmenter p_2, le travail A_d s'accroîtra de façon à parvenir à une valeur maximale sous $p_2 = p_1$. Puisqu'à l'égalité des forces d'action et de réaction le processus est irréalisable (l'équilibre est établi), on peut considérer le travail *maximal* comme limite:

$$A_d^{max} = \lim_{p_2 \to p_1} A_d = \Delta v \cdot p_1 \tag{0.6}$$

Si la pression p_1 varie au cours de la détente, le travail maximal du processus peut être obtenu en faisant la somme des travaux effectués par le système sur les petits tronçons du trajet dans les limites de chacun desquels on peut considérer $p_1 = \text{const}$, donc

$$A_d^{max} = \int_{v_1}^{v_2} p_1 \, dv \tag{0.7}$$

Question de contrôle

0-7 Le gaz se trouvant dans une enveloppe idéalement élastique se dilate sous vide. Au bout d'un certain laps de temps le volume de gaz s'est accru de v_1 à v_2, tandis que la pression est diminuée de p_1 à p_2. Quelle est la différence entre le travail de détente obtenu A_d et le travail maximal possible A_d^{max}?

1. $A_d^{max} - A_d = 0$ 0-12
2. $A_d^{max} - A_d = p_2 (v_2 - v_1)$ 0-5
3. $A_d^{max} - A_d = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$ 0-4

0-8 1. « Coordonnée x_2 ».

La réponse n'est pas correcte et témoigne d'une faute d'attention.

Le point *2* et, par conséquent, sa coordonnée x_2 ne peuvent généralement caractériser un processus quelconque puisqu'ils n'indiquent que l'état et non pas la *variation* d'état.

La coordonnée x_2 prise ensemble avec la coordonnée x_1 peut caractériser un processus, car il existe déjà des renseignements sur la variation de x lors du passage du système de l'état *1* à l'état *2*. Cependant, il est clair qu'à chaque position du point sur le plan x, y (à chaque état du système) correspond une valeur numérique déterminée de la coordonnée x. Ainsi, la coordonnée x est un paramètre d'état du système. En assignant les valeurs de x_1 et de x_2, on se donne par là même la variation du paramètre d'état, ce qui contredit l'énoncé du problème qui exigeait d'indiquer le paramètre de transformation ne représentant pas la variation du paramètre d'état.

Passez à l'item 0-10 et choisissez une réponse correcte.

0-9 3. «A_e est égal au travail utile (inférieur au travail utile maximal)».

La réponse n'est pas précise.

C'est vrai que le travail obtenu est, d'après la terminologie thermodynamique, un travail *utile* du processus, de la réaction chimique dans le cas considéré (et non pas le travail total du fait que le travail de détente peut également y avoir lieu, par exemple lorsqu'au cours de la réaction il se forme des gaz).

Comme on sait, l'accroissement du courant traversant la pile galvanique fait diminuer la tension aux bornes de cette pile et, inversement, la tension maximale peut apparaître si le courant est égal (ou proche) à zéro. Au courant infinitésimal correspond la réaction chimique se déroulant de façon infiniment lente dans les conditions qui sont infiniment proches de l'état d'équilibre. Il est faux d'affirmer que le produit de la f.é.m. par le nombre de Faraday sera inférieur au travail maximal.

Retournez à l'item 0-4.

0-10 1. « Etat stationnaire ».
C'est correct.

Toute variation observée dans le système et liée à la variation au moins de l'un des paramètres d'état du système est d'usage d'appeler *transformation thermodynamique* ou simplement *transformation.* On appelle *paramètre thermodynamique de transformation* toute grandeur thermodynamique susceptible de caractériser le processus. La *variation* du paramètre (ou de la fonction) d'état peut être prise pour un tel paramètre. Par exemple, le passage du système de l'état *1* à l'état *2* peut être caractérisé par la variation de pression due à ce passage $\Delta p = p_2 - p_1$ ou par la variation de température $\Delta T = T_2 - T_1$, etc. (et non pas par la grandeur p, T, etc., elle-même).

Il existe cependant des paramètres de transformation qui ne peuvent être considérés comme une variation des paramètres d'état. C'est le cas, par exemple, dela chaleur et du travail.

Il est évident que les paramètres de transformation qui représentent la variation des paramètres d'état n'obéissent pas au chemin de déroulement du processus. Donc pour une partie infiniment faible de la transformation un tel paramètre peut s'écrire sous forme d'une différentielle totale (accroissement) de la fonction d'état appropriée, dp, dT par exemple.

La chaleur et le travail obéissent au chemin (aux états intermédiaires) de déroulement du processus. Pour une faible partie de la transformation ces paramètres ne peuvent être considérés comme une différentielle totale d'une grandeur quelconque. On désignera de petites quantités appropriées (non pas des accroissements !) de chaleur et de travail par δQ et δA.

La transformation thermodynamique au bout de laquelle le système revient à son état initial est appelé *processus fermé* ou *cycle.*

Question de contrôle

Pour illustrer ce qui précède, considérons un modèle géométrique de la transformation thermodynamique : le passage du point de l'état (position) *1* à l'état *2* (fig. 0.2). En tant que paramètres de transformation utiliserons la variation de la coordonnée du point suivant l'axe des x,

0-10 de même que l'aire S au-dessous de la courbe décrivant le chemin du passage. Lequel de ces paramètres de transforma-

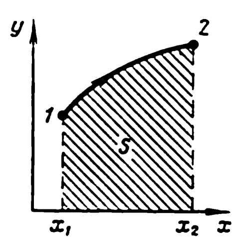


Fig. 0.2. Schéma du processus thermodynamique

tion ne peut-on considérer comme une variation du paramètre d'état ?

1. Coordonnée du point 2 (x_2) **0-8**
2. Segment de l'axe des x entre les projections des points 1 et 2 **0-3**
3. Aire S **0-7**

0-11 3. «Etat hors d'équilibre et instable».

La réponse n'est pas correcte.

L'invariance des propriétés dans le temps est équivalente à la notion d'état stationnaire ou stable. C'est un tel état qui sera établi sous des conditions assignées dans le problème, quand le processus de passage de la chaleur du corps le plus chaud à travers le barreau vers le plus froid sera stabilisé. De plus, un champ de température déterminé apparaîtra et restera constant dans le barreau.

Retournez à l'item 0-1.

0-12 1. « $A_d^{max} - A_d = 0$ ».

La réponse n'est pas correcte.

Elle signifie que le travail dû à l'extension du gaz sous vide est égal au travail maximal. En réalité, ce travail est nul du fait que les forces résistant à l'extension manquent. Ainsi, $A_d = 0$, tandis que $A_d^{max} > 0$ à condition que la pression initiale de gaz soit différente de zéro ($p_1 \neq 0$). Le fait que la pression de gaz soit nulle est à exclure, sinon ceci signifierait l'absence de la pression.

Retournez encore une fois à l'item 0-7.

0-13 1. « A_e est égal au travail maximal utile du processus». C'est correct.

Passez au Chapitre premier (à la page suivante).

CHAPITRE PREMIER

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1.1. Son énoncé

Le premier principe de la thermodynamique est un cas particulier de la loi de la conservation et de la transformation de l'énergie, applicable aux processus qui s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur et d'un travail. Cette loi énonce que le mouvement est perpétuel «du point de vue non seulement quantitatif mais aussi qualitatif» (Engels).

Le premier principe postule que l'*énergie reçue par le système sous forme de chaleur se transforme en travail et, vice versa, l'énergie reçue sous forme de travail se transforme en chaleur. Si, au bout de telles transformations, le système revient à l'état initial, la chaleur et le travail sont équivalents indépendamment du caractère du processus*:

$$A = Q \tag{1.1}$$

L'égalité de A et de Q est observée à condition que la chaleur et le travail soient exprimés par les mêmes unités de mesure. Le système international (SI) prévoit alors l'emploi de l'unité commune pour toutes les formes d'énergie — joule (J).

Le premier principe de la thermodynamique est un postulat qui découle de toute l'expérience de l'homme et qui n'exige aucune preuve théorique. On a avancé plusieurs formulations du premier principe de la thermodynamique. Toute formulation traduisant correctement l'essentiel de ce principe permet en déduire d'une façon logique d'autres formulations. Ainsi, de la formulation citée plus haut il ressort immédiatement une autre formulation également répandue: l'*impossibilité d'obtenir le mouvement perpétuel de première espèce*, c.-à-d. une machine thermique pouvant fonctionner pendant un laps de temps pratiquement illimité sans recevoir d'énergie de l'extérieur.

En effet, la durée de fonctionnement de toute machine n'est pas limitée si celle-ci revient périodiquement à un certain état déterminé, c.-à-d. que le processus qui y

intervient représente un cycle (voir 0-10). Mais, en vertu de l'égalité (1.1), le travail effectué par le système (la machine) durant un cycle et la chaleur qu'il reçoit simultanément du milieu extérieur sont équivalents. Pour le « mouvement perpétuel de première espèce » cette chaleur Q est nulle et, partant, le travail du cycle est aussi nul. C'est dans l'affirmation sur l'impossibilité d'obtenir un travail sans dépense d'autres formes d'énergie que réside l'essentiel de cette formulation du premier principe de la thermodynamique.

Question de contrôle

Le grue d'hissage a descendu de la hauteur de 10 m une charge de 1 000 kg; grâce à un dispositif de freinage la vitesse de charge au moment du contact avec le sol est négligeablement faible. La température du dispositif de freinage, malgré le refroidissement à l'air qu'il existe, s'accroît sensiblement au cours du freinage. Quelle sera la chaleur du processus?

1. $Q=0$ 1-7
2. $-9{,}81\cdot10^4\ \mathrm{J}<Q<0$ 1-6
3. $Q=-9{,}81\cdot10^4\ \mathrm{J}$ 1-10

1-2

1. «$\Delta U > 0$».
La réponse n'est pas correcte.

Probablement que vous l'avez choisie en supposant que ce changement d'état énergétique du système est dû uniquement au dégagement de chaleur q suivi d'une élévation correspondante de température. Mais la chaleur q ne peut être considérée comme une caractéristique du processus qui se produit dans tout le système (voir 0-7) ; la définition de l'énergie interne (1.13) ne permet pas non plus d'établir une relation entre cette fonction d'état et la température d'un système donné (pour certains systèmes beaucoup plus simples la relation univoque entre U et T subsiste ; on l'étudiera par la suite).

La grandeur q est la quantité d'énergie reçue par une partie du système (air), mais fournie par une autre (fil). Les parties du système échangent également d'énergie entre elles sous forme de travail : la pile galvanique fournit et le fil reçoit du travail de courant électrique. Cependant, pour déterminer la variation d'énergie interne de tout le système, il n'est pas nécessaire d'établir le bilan énergétique des parties isolées du système du fait qu'on peut calculer les valeurs finales de Q et de A qui caractérisent l'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Vous pourrez le faire aisément en tenant compte de l'isolation du système et de ses propriétés (voir 0-1).

Choisissez dans l'item 1-6 une réponse correcte.

1-3 1. «ΔH = —6 kJ/mole».
La réponse n'est pas correcte.

En déterminant ΔH, il faut tenir compte non seulement de la chaleur de transition de phase (de la chaleur de cristallisation égale à celle de fusion) mais aussi de la variation d'enthalpie liée à l'évolution du système de l'état initial à un état où cette transition se déroule comme un processus d'équilibre. La température de 0 °C correspond alors aux conditions d'équilibre. Ainsi, il convient de faire la somme de la variation d'enthalpie de deux processus: 1) refroidissement de l'eau jusqu'à 0 °C (ΔH_I); 2) transition de phase proprement dite (ΔH_{II}). Etant donné que la capacité thermique de l'eau requise pour déterminer ΔH_I est notoire, on ne la cite pas dans l'énoncé.

Passez à l'item 1-4 et choisissez une réponse correcte.

2. «Le terme de «contenu thermique» ne correspond pas à la nature de la fonction H».

C'est correct.

1.4. Modes de calcul de la variation d'enthalpie de certains processus concrets

Etant donné que l'énergie interne est liée à l'enthalpie par une relation simple

$$H = U + pv \tag{1.2}$$

on peut à l'aide de l'une de ces fonctions trouver aisément une autre. Un grand nombre de processus technologiques se fait sous pression atmosphérique, c.-à-d. sous $p = \text{const}$; on fait appel souvent à l'enthalpie pour les calculs des effets thermiques de ces processus. En outre, la mesure expérimentale de C_p est plus aisée que celle de C_v. C'est pourquoi on ne considère ici que les modes de calcul de la variation d'enthalpie. Il ne s'agira que des corps isolés pour lesquels le calcul de la capacité thermique, de l'enthalpie (et de l'énergie interne) ainsi que de la chaleur de réaction est rapporté en général à 1 mole de corps.

Dans le cas du *chauffage* (refroidissement) *isobare* du corps de T_1 à T_2 l'augmentation (diminution) de l'enthalpie peut être trouvée par intégration de l'équation (1.22):

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dt \tag{1.3}$$

Comme on le sait, la capacité thermique des corps dépend de la température. Souvent cette dépendance est approximativement donnée par deux ou trois termes de la série de puissances:

$$C_p = a + bT + cT^2 \tag{1.4}$$

où a, b, c sont les coefficients empiriques numériques faisant l'objet habituellement des ouvrages de référence.

La substitution de (1.4) dans l'expression sous le signe d'intégration (1.3) permet de calculer l'intégrale de façon analytique.

Pour le système thermodynamique le plus simple, c.-à-d. pour le gaz parfait, la capacité thermique, d'après la théorie moléculaire cinétique, ne dépend pas de la température et du volume molaire, autrement dit $C_p = \text{const}$. D'où

$$\Delta H_{\text{gaz parfait}} = C_p (T_2 - T_1) \tag{1.5}$$

autrement dit, l'enthalpie n'est fonction que de la température. Etant donné que C_v = const, cette affirmation est aussi valable pour l'énergie interne.

La *variation d'état d'agrégation*, dite *transition de phase* *, se fait dans les corps individuels sous p = const et à T = const (on ne considère que les processus d'équilibre). On ne peut utiliser (1.3) pour calculer $\Delta H_{\text{tr. ph.}}$,

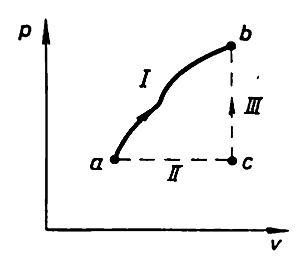


Fig. 1.1. Détermination de la valeur ΔH pour la transformation non isobare

car alors $dT = 0$ et $C_p = \infty$. Pourtant la chaleur de réaction diffère de zéro ; le processus étant isobare, c'est cette grandeur qui détermine la variation d'enthalpie :

$$\Delta H_{\text{tr. ph.}} = \lambda \tag{1.6}$$

Pour obtenir les chaleurs de transition de phase des différents corps, on fait appel aux ouvrages de référence ou on les détermine par voie expérimentale.

On peut trouver la variation d'enthalpie d'un *processus dont la pression varie*, en lui substituant en pensée une série de transformations hypothétiques isobares et isochores entre les états initial et final assignés du système. Ainsi, ΔH d'un processus arbitraire d'évolution du système d'un état a à un état b, représenté fig. 1.1 par le segment I, peut être définie comme suit :

$$\Delta H_{\text{I}} = \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}}$$

où ΔH_{II} est la variation d'enthalpie dans un processus isobare d'évolution d'un état a à un état c :

$$\Delta H_{\text{II}} = \int_{T_a}^{T_b} C_p dT$$

ΔH_{III} est la variation d'enthalpie du processus isochore d'évolution d'un état c à un état b.

* Les transitions de phase des corps individuels sont décrites avec plus de détails dans le Chapitre 6.

1-4 Pour définir ΔH_{III}, il faut trouver la variation d'énergie interne

$$\Delta U_{III} = \int_{T_c}^{T_b} C_v dT$$

puis se servir du rapport (1.2):

$$\Delta H_{III} = H_b - H_c = (U + pv)_b - (U + pv)_c =$$
$$= (U_b - U_c) + (p_b v - p_c v) = \Delta U_{III} + v \Delta p_{III}$$

Question de contrôle

Quelle sera la variation d'enthalpie d'une mole d'eau au passage de l'eau de l'état liquide à 20 °C à l'état solide (glace) à 0 °C (le processus intervient dans des conditions atmosphériques habituelles, la chaleur de fusion λ est égale à 6 kJ/mole)?

1. $\Delta H = -6$ kJ/mole 1-3
2. $\Delta H = -4,48$ kJ/mole 1-11
3. $\Delta H = -7,52$ kJ/mole 1-9

1-5 2. « $H_T - H^\circ_{298} = 0$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Etant donné que la réserve relative au choix spécial de l'état standard n'a pas été faite, on prendra pour état standard l'eau à 273 °K et sous 98 100 Pa. Afin de trouver la variation d'enthalpie lors du passage des paramètres standard à des paramètres donnés, il faut se représenter ce passage comme une série successive des processus d'équilibre, à l'aide desquels le système est susceptible d'évoluer d'un état standard à un état donné. C'est la somme algébrique des variations d'enthalpie dans tous les processus qui fournira la valeur recherchée. Il est indispensable qu'une valeur relativement grande de la chaleur d'évaporation d'eau, qui ne peut être compensée par une valeur de signe opposé de ΔH liée au refroidissement de la vapeur, se trouve parmi les valeurs de ΔH. On voit que $H_T - H^\circ_{298} \neq 0$.

Passez à l'item 1-9 et choisissez une autre réponse.

1-6 2. « $-9{,}8\cdot10^4$ J $< Q < 0$ ».
C'est correct.

1.2. Energie interne

Examinons un système arbitraire dans leqnel inter vient un cycle arbitraire. On peut représenter ce processus graphiquement dans les coordonnées correspondantes, par exemple dans les coordonnées pression-volume du système

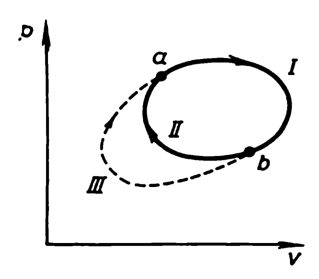


Fig. 1.2. Diagramme de la transformation cyclique

(fig. 1.2, ligne continue). Etant donné que le système revient périodiquement au même état, à l'état représenté par le point a par exemple, le cycle a la forme d'une courbe fermée.

Pendant un cycle le système reçoit de la chaleur Q_c et effectue le travail A_c. De plus, en vertu du premier principe de la thermodynamique, l'égalité suivante doit être respectée:

$$Q_c = A_c \tag{1.7}$$

Considérons un cycle divisé en deux chemins I et II.

En passant par le chemin I, le système reçoit de la chaleur Q^{I}_{ab} et effectue le travail A^{I}_{ab}, pour le chemin II nous avons respectivement Q^{II}_{ba} et A^{II}_{ba}.

En vertu de (1.7):

$$Q^{I}_{ab} + Q^{II}_{ba} = A^{I}_{ab} + A^{II}_{ba} \tag{1.8}$$

ou

$$Q^{I}_{ab} - A^{I}_{ab} = A^{II}_{ba} - Q^{II}_{ba} \tag{1.9}$$

Si le système passe par le chemin II dans le sens inverse, c.-à-d. du point a au point b, les signes de la chaleur et du travail changent en inverses. C'est pourquoi pour deux chemins différents (I et II) de passage du système de l'état a à l'état b, on a:

$$Q^{I}_{ab} - A^{I}_{ab} = Q^{II}_{ab} - A^{II}_{ab} \tag{1.10}$$

1-6 En appliquant les mêmes raisonnements aux chemins I et III, etc., on vient à conclure que quel que soit le chemin de passage du système de l'état a à l'état b, la différence $Q - A$ reste constante:

$$(Q - A)^{i}_{ab} = \text{const} \qquad (1.11)$$

C'est pourquoi on peut considérer la différence $(Q - A)_{ab}$ comme variation d'une certaine fonction d'état U:

$$(Q - A)_{ab} = \Delta U = U_b - U_a \qquad (1.12)$$

La grandeur ΔU montre combien la chaleur reçue par le système est plus grande que le travail effectué par ce système; la différence entre ces grandeurs représente une énergie dépensée pour la variation de l'état énergétique du système lui-même. Aussi la fonction d'état U a-t-elle reçu le nom d'*énergie interne*.

Dans les transformations diverses l'énergie interne est susceptible tant de s'accroître que de diminuer en fonction du rapport entre les valeurs de la chaleur et du travail du processus. Après avoir transformé l'égalité (1.12), on peut mettre la relation entre ΔU, Q et A sous la forme suivante:

$$Q = \Delta U + A \qquad (1.13)$$

Cette formule constitue l'énoncé mathématique du premier principe de la thermodynamique. Elle montre que la chaleur reçue par le système ne peut être utilisée qu'au profit de l'augmentation de l'énergie interne de ce système et de son travail.

Pour le processus infiniment petit, en vertu des désignations introduites précédemment (voir 0-10), la formule (1.13) sera de la forme:

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad (1.14)$$

Les équations (1.12)-(1.14) qui déterminent la notion thermodynamique d'énergie interne ne permettent pas d'obtenir la valeur absolue, elles se limitent à montrer la variation de cette valeur dans les processus divers. Ceci obéit parfaitement à la loi, car le premier principe de la thermodynamique n'est pas lié aux idées déterminées sur la structure de la matière.

Du point de vue de la théorie de la structure de la matière, l'énergie interne est la somme de l'énergie de mouvement thermique des particules et de toutes les formes d'énergies intramoléculaire et intraatomique. Du fait qu'il n'existe pas actuellement de données exhausti-

1-6 ves sur la structure moléculaire et atomique, cette théorie ne permet pas non plus de déterminer la valeur absolue de l'énergie interne.

Question de contrôle

Une pile galvanique est mise dans un récipient recouvert d'une enveloppe adiabatique et rempli d'air. Les pôles positif et négatif sont reliés par un fil. Du fait que le courant électrique parcourt le fil pendant un certain temps, il s'y produit un dégagement de chaleur q. Comment variera l'énergie interne du système pendant ce temps si les constituants du système sont la pile galvanique, le fil et l'air?

1. $\Delta U > 0$ **1-2**
2. $\Delta U = 0$ **1-13**
3. $\Delta U < 0$ **1-14**

1-7 1. «$Q = 0$».

La réponse n'est pas correcte.

La chaleur de réaction serait nulle si cette transformation était adiabatique (voir 0-7).

En tant que système il est mieux de considérer un dispositif de freinage, car c'est celui qui reçoit de l'énergie sous forme de travail effectué par la charge descendue et qui est susceptible de transformer ce travail en chaleur. Bien entendu que l'égalité (1.1) ne convient alors pas, étant donné que l'état du système à la fin du processus se distingue de l'état initial (il y a une élévation de température du dispositif de freinage). L'effet thermique de transformation serait en fait égal à zéro si *tout le travail* reçu par le système n'est dépensé que pour la variation d'état énergétique (chauffage) du système lui-même. Cependant, d'après l'énoncé, le dispositif de freinage est doté d'un refroidissement à l'air, c.-à-d. qu'il y a évacuation d'énergie dans le milieu extérieur (l'air).

Retournez à l'item 1-1 et choisissez une autre réponse.

1-8 3. « $H_T - H^\circ_{298} < 0$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Le fait que la température indiquée T est inférieure à la température standard ne signifie absolument pas que $H_T < H^\circ_{298}$. En effet, l'état standard de l'eau est le liquide et non pas la vapeur.

Afin de trouver la valeur de $H_T - H^\circ_{298}$ pour la vapeur à une température donnée, il est nécessaire d'examiner une série de processus d'équilibre conduisant de l'état standard à un état donné tels que:

1) chauffage isobare de l'eau (liquide) à partir de 273 °K jusqu'au point d'ébullition ($\Delta H_I > 0$);

2) transformation de l'eau en vapeur ($\Delta H_{II} > 0$);

3) détente de la vapeur à partir de la pression standard jusqu'à une pression donnée à température constante (ΔH_{III}). Etant donné que pour de telles T et p le comportement de la vapeur d'eau est semblable à celui du gaz parfait dont l'enthalpie ne varie pas à T = const, $\Delta H_{III} \approx 0$;

4) refroidissement isobare de la vapeur à partir de la température d'ébullition jusqu' à une température donnée ($\Delta H_{III} < 0$).

On peut considérer approximativement que $[\Delta H_I] \approx \approx (C_p)_{eau} \cdot 100$ et $[\Delta H_{IV}] \approx (C_p)_{vap} \cdot 110$, compte tenu de ce que la capacité thermique de l'eau est beaucoup plus grande que celle de la vapeur.

Après avoir comparé les valeurs de ΔH_I, ΔH_{II}, ΔH_{III} et ΔH_{IV}, déterminez le signe de leur somme algébrique et choisissez une réponse appropriée à la question de contrôle de l'item 1-9.

1-9 3. «ΔH = —7,52 kJ/mole».
La réponse est correcte.

1.5. Etat standard

Il n'existe pas de méthodes pour définir les valeurs absolues de l'enthalpie ou de l'énergie interne des corps. Ceci n'empêche pas d'utiliser les fonctions H et U dans les calculs des processus déterminés mais implique certains inconvénients. En effet, H et U sont fonctions d'état; la connaissance de leurs valeurs numériques pour les états qui nous intéressent permettrait d'aboutir à la définition classique de la différence des valeurs appropriées de H ou de U pour le calcul du passage d'un état à un autre.

L'inconvénient sus-indiqué peut être éliminé si l'on met l'enthalpie et l'énergie interne sous la forme d'une somme de deux termes: valeurs de ces fonctions en un état déterminé standard et leurs variations au passage de l'état standard à l'état considéré:

$$H = H_{st} + (H - H_{st})$$
$$U = U_{st} + (U - U_{st})$$

Il est évident que le calcul du passage d'un état à un autre à l'aide des différences $(H - H_{st})$ et $(U - U_{st})$ peut se faire de la même façon qu'au moyen des valeurs absolues de H et de U:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (H_2 - H_{st}) - (H_1 - H_{st})$$

On prend pour état standard de n'importe quel corps sa forme stable (c.-à-d. l'état stable ou, dans le cas des solides, la modification cristalline la plus stable) dans les conditions standard : température de 25,0 °C = 298,15 °K et pression de 0,981 bar = 98 100 Pa. Les valeurs standard de l'enthalpie et de l'énergie interne sont désignées par H°_{298} et U°_{298}. L'indice inférieur représente la température standard et l'indice supérieur signifie que le corps à cette température et sous pression standard (il ne s'agit que de la pression d'un corps donné ou de ses vapeurs) est en état stable. On prend parfois 0 °K pour température standard; l'enthalpie et l'énergie interne standard sont alors désignées par H°_0 et par U°_0 respectivement.

Pour faciliter les calculs des températures autres que la température standard, on utilise en général les valeurs de $(H^\circ_T - H^\circ_{298})$ et de $(U^\circ_T - U^\circ_{298})$ présentées dans les tables de référence pour une série de températures T. De plus, sous H°_T et U°_T on entend une valeur des fonc-

1-9 tions correspondantes sous pression standard et pour un tel état d'agrégation (modification cristalline) qui est caractéristique de cette pression à température T. C'est pourquoi la grandeur $(H_T^\circ - H_{298}^\circ)$, par exemple, peut comporter non seulement la variation d'enthalpie liée au chauffage (refroidissement) du corps mais aussi la variation de chaleur des transitions de phase qui interviennent dans le passage de la température standard 298 °K à une température donnée T.

Question de contrôle

Quelle sera la valeur de $(H_T - H_{298}^\circ)$ pour la vapeur d'eau à $T = 263$ °K et sous pression de 10^4 Pa?

1. $(H_T - H_{298}^\circ) > 0$ **1-15**
2. $(H_T - H_{298}^\circ) = 0$ **1-5**
3. $(H_T - H_{298}^\circ) < 0$ **1-8**

1-10 3. «$Q = -9{,}81 \cdot 10^4$ J».
La réponse n'est pas correcte.

Conformément aux recommandations citées dans l'item 0-7, il est nécessaire d'établir le système auquel se rapporte la chaleur cherchée. On peut alors considérer comme système soit la grue, la charge et le dispositif de freinage, soit le dispositif de freinage uniquement. Dans les deux cas la chaleur de réaction sera la même, puisqu'elle correspond à l'énergie fournie par le système au milieu extérieur (air).

Dans le premier cas le système cède de la chaleur aux dépens de la diminution d'énergie potentielle de l'un de ses constituants (la charge) et dans le deuxième cas, aux dépens du travail reçu du milieu extérieur (auquel se rapporte la charge). Soit le dispositif de freinage est un système.

La force de pesanteur sollicitant la charge est de 1 000 kg·9,81 m/s² = $9{,}81 \cdot 10^3$ H, par conséquent, le travail de descente de la charge de la hauteur de 10 m (à la fin du travail la vitesse de charge est nulle) sera égal à $9{,}81 \cdot 10^3 \cdot 10 = 9{,}81 \cdot 10^4$ J. Du fait que le système reçoit ce travail, ce dernier est pour le système négatif (voir 0-7).

La valeur de la chaleur Q que vous avez choisie s'accorde avec la valeur du travail $A = -9{,}81 \cdot 10^4$ J, c.-à-d. qu'elle correspond à l'égalité (1.1). Mais une telle égalité ne peut (ne doit) avoir lieu que dans le cas où le système à la fin de la transformation revient à son état initial. Dans le processus considéré cette condition n'est pas remplie du fait que la température du système s'accroît.

Retournez à l'item 1-1 et chosissez une réponse correcte.

1-11 2. «ΔH = —4,48 J/mole.»
La réponse n'est pas correcte.

La variation d'enthalpie dans le processus considéré est à définir comme une somme algébrique

$$\Delta H = \Delta H_{\mathrm{I}} + \Delta H_{\mathrm{II}}$$

où ΔH_{I} est la variation d'enthalpie lors du passage du système de l'état initial à un état où la transition équilibrée de phase est possible, c.-à-d. de 20 à 0 °C sous p = = const.

La valeur de la capacité thermique de l'eau requise pour déterminer ΔH_{I} est notoire, C_p = 1 kcal/(kg·°K) = = 0,76 kJ/(mole·°K) et dans un intervalle de températures donné peut être considérée comme constante avec une précision suffisante.

ΔH_{II} est la variation d'enthalpie lors de la transition équilibrée de phase égale, en valeur absolue, à la chaleur de cette transition. Cependant, tant au premier stade du processus qu'au deuxième le système cède de la chaleur, donc ΔH_{I} et ΔH_{II} sont négatives.

Retournez à l'item 1-4 et choisissez une réponse correcte.

1-12 1. «Le terme de «contenu thermique» correspond à la nature de la fonction *H*».

La réponse n'est pas bonne.

Le terme de «contenu thermique» est dû au fait que la fonction *H* augmente (diminue) lorsque le système gagne (cède) de la chaleur; de plus, l'augmentation (diminution) est précisément égale à la quantité de chaleur reçue (fournie). Mais ceci ne concerne que les transformations isobares.

L'essentiel réside dans le fait que la notion thermodynamique de chaleur ne peut être liée à un état quelconque du corps; la chaleur est une caractéristique quantitative de l'énergie reçue (fournie) par le système *lors d'un processus quelconque*. C'est pourquoi le terme de «contenu thermigue» d'un corps (d'un système) est manqué.

Lisez encore une fois les items 0-7 et 1-13 et passez à l'item 1-4.

1-13 2. «$\Delta U = 0$».
C'est correct.

1.3. Chaleurs des transformations isobare et isochore. Enthalpie.

En tenant compte du fait que le travail total du processus comporte le travail utile et le travail de détente [voir équations (0.3) et (0.7), item (0-1)], on peut mettre l'équation (1.14) sous la forme:

$$\delta Q = dU + \delta A' + p\,dv \qquad (1.15)$$

L'égalité (1.15) peut servir de base pour les calculs des effets thermiques (chaleurs) de tout processus. Cependant, sa mise en jeu immédiate présente des difficultés, puisque, dans le cas général, on ne peut l'intégrer. La possibilité d'intégration apparaît si les processus considérés ne se limitent qu'aux processus intervenant sous pression constante (*transformations isobares*) ou à volume constant (*transformations isochores*).

Pour simplifier le problème, supposons que le système considéré n'effectue pas d'autres travaux, sauf celui de détente, c.-à-d. que $\delta A' = 0$. L'équation du premier principe de la thermodynamique sera alors exprimée sous la forme:

$$\delta Q = dU + p\,dv \qquad (1.16)$$

Dans le cas de la transformation *isobare* p = const, donc $pdv = d\,(pv)$. Ainsi, dans ce cas le deuxième membre de l'égalité (1.16) est la somme des différentielles totales qui, comme on le sait du cours de mathématiques, est aussi une différentielle totale d'une certaine fonction H:

$$\delta Q_p = dU + d\,(pv) = d\,(U + pv) = dH \qquad (1.17)$$

Ainsi, la chaleur de la transformation isobare s'avère équivalente à l'accroissement de fonction d'état H, ce qui permet de passer du processus infinitésimal au processus final:

$$Q_p = \int_1^2 \delta Q_p = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = \Delta H \qquad (1.18)$$

La fonction $H = U + pv$ a reçu le nom d'*enthalpie*. Comme il résulte de l'égalité (1.18), l'accroissement d'enthalpie ΔH est égal à la chaleur de transformation isobare, autrement dit, pour définir Q_p, il suffit de connaître les valeurs de H du système dans ses états initial et final.

1-13 La méthode la plus simple de détermination d'enthalpie repose sur la mesure de la capacité thermique des corps sous pression constante. En effet, la capacité thermique est un rapport de la quantité de chaleur fournie au corps à l'accroissement de température de ce corps:

$$C=\frac{\delta Q}{dT} \tag{1.19}$$

Pour le cas où p = const nous avons:

$$C_p=\frac{\delta Q_p}{dT}=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{1.20}$$

L'état d'un corps individuel peut être conditionné de façon univoque par deux paramètres, pression et température par exemple. La fonction d'état H dépend donc de deux variables et sa différentielle totale se traduit par

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp+\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{1.21}$$

Pour les transformations isobares considérées le premier terme du deuxième membre de cette égalité est nul, car $dp = 0$, tandis que le deuxième terme, en vertu de (1.20), contient C_p. D'où

$$dH=C_p\,dT \tag{1.22}$$

A l'aide de l'équation (1.22) on peut aisément trouver la variation d'enthalpie d'un corps, lors du chauffage, à partir de la capacité thermique obtenue expérimentalement à des températures correspondantes.

Il est évident que la valeur absolue de l'enthalpie ne peut être déterminée ni à l'aide de l'équation (1.17) comportant l'énergie interne U, ni au moyen de l'égalité (1.22), ce qui d'ailleurs n'est pas indispensable pour les calculs pratiques. Il suffit de pouvoir définir la variation d'enthalpie dans des processus divers. (Souvent on dit tout court «enthalpie de processus» au lieu de «variation d'enthalpie dans le processus».)

Considérons maintenant les transformations *isochores*. De la condition v =const il ressort que $dv=0$ et l'égalité (1.16) se traduit par

58

$$\delta Q_v=dU \tag{1.23}$$

c.-à-d. que la chaleur de transformation isochore est égale à l'accroissement d'énergie interne. Après avoir intégré l'équation (1.23) de l'état *1* à l'état *2*, on aura pour le processus final:

$$Q_v=U_2-U_1=\Delta U \tag{1.24}$$

1-13 Par analogie avec l'enthalpie l'énergie interne peut être trouvée à partir de la capacité thermique dont la mesure se fait à volume constant:

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (1.25)$$

$$dU = C_v \, dT \quad (1.26)$$

Question de contôle

L'enthalpie est appelée parfois contenu thermique. Cette dénomination correspond-elle à la nature de la fonction H?

1. Correspond 1-12
2. Ne correspond pas 1-4

1-14 3. «$\Delta U < 0$».

La réponse n'est pas correcte.

Probablement que vous avez admis que le dégagement de chaleur dans le système provoque nécessairement une perte d'énergie. En réalité, l'énergie (sous forme de travail positif du courant électrique) est dépensée par l'un des constituants de système (pile galvanique) et non par tout le système. Quant aux autres parties du système telles que le fil, l'air, elles gagnent de l'énergie: le fil la reçoit sous forme de travail du courant électrique et l'air, sous forme de chaleur cédée par le fil, etc.

Les données citées dans le problème à résoudre ne sont pas suffisantes pour que les bilans énergétiques des constituants du système fussent complètement établis. Mais il n'en est pas nécessaire, étant donné que la variation d'énergie interne de tout le système peut être trouvée à partir de l'équation (1.13) en tenant compte de l'échange d'énergie de tout le système avec le milieu extérieur seulement.

Faites attention à ce que le système considéré est isolé (ce fait résulte des déterminations citées dans les items 0-1 et 0-7). Vous pourrez donc choisir aisément une réponse bonne dans l'item 1-6.

1-15

1. « $H_T - H^{\circ}_{298} > 0$ ».
C'est correct.

Passez au Chapitre 2 (à la page suivante).

CHAPITRE 2

THERMOCHIMIE

2.1. Loi de Hess

La *thermochimie* est la partie de la thermodynamique chimique qui étudie les effets thermiques des réactions chimiques.

Mettons l'équation d'une réaction chimique quelconque sous la forme:

$$a_1A_1+a_2A_2+a_3A_3+\ldots=b_1B_1+b_2B_2+b_3B_3+\ldots \quad (2.1)$$

où A_1, A_2, A_3 sont les réactifs primaires; B_1, B_2, B_3, les produits de la réaction; a_1, a_2, a_3 et b_1, b_2, b_3, les *coefficients stœchiométriques* correspondants.

L'équation (2.1) montre que lors de la disparition de a_1 moles de A_1, de a_2 moles de A_2, etc., il se forme b_1 moles de B_1, b_2 moles de B_2, etc.

Dans ce cas le système considéré est constitué de plusieurs corps individuels, aussi est-il inutile de rapporter l'enthalpie et l'énergie interne de ce système à une mole de corps comme nous l'avons fait précédemment. On va déterminer l'enthalpie du système à l'état initial (A) en tenant compte du nombre de moles des réactifs primaires qui figure dans le premier membre de l'équation (2.1):

$$H_A\equiv a_1H_{A_1}+a_2H_{A_2}+\ldots\equiv\sum a_iH_{A_i} \quad (2.2)$$

où H_{A_i} est l'enthalpie d'une mole de A_i.

D'une manière analogue on déterminera l'enthalpie des produits de la réaction:

$$H_B\equiv b_1H_{B_1}+b_2H_{B_2}+\ldots\equiv\sum b_iH_{B_i} \quad (2.3)$$

On peut écrire les mêmes expressions pour l'énergie interne des réactifs primaires U_A et des produits de la réaction U_B.

Si la réaction est réalisée sous pression constante, son effet thermique, de même que de tout processus isobare, sera déterminé par la variation d'enthalpie du système

évoluant de l'état A à l'état B:

$$Q_p = H_B - H_A \tag{2.4}$$

L'effet thermique d'une réaction effectuée à volume constant sera déterminé également par la variation d'énergie interne:

$$Q_v = U_B - U_A \tag{2.5}$$

Il est évident que les grandeurs Q_p et Q_v ne varieront pas si le système passe de l'état A à l'état B par une suite de n'importe quels états intermédiaires, par exemple par l'état C (voir schéma 2.1).

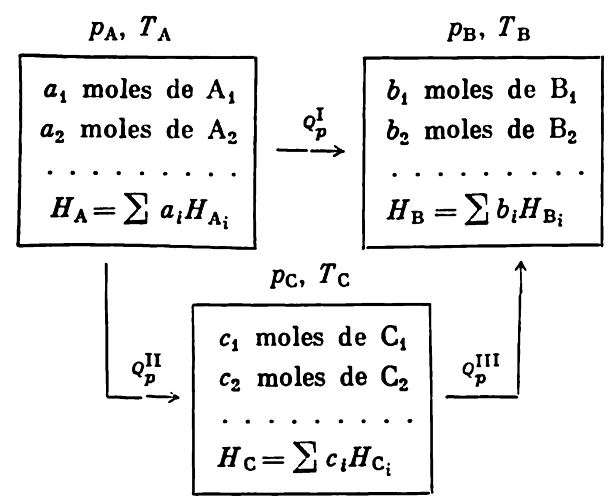


Fig. 2.1. Schéma de calcul des effets thermiques de réaction (déduction de la loi de Hess)

On peut voir dans le schéma, en particulier, que

$$Q_p^{II} + Q_p^{III} = (H_C - H_A) + (H_B - H_C) = H_B - H_A = Q_p^I \tag{2.6}$$

En utilisant l'énergie interne au lieu d'enthalpie, on peut obtenir le même résultat pour les effets thermiques des réactions à volume constant:

$$Q_v^{II} + Q_v^{III} = Q_v^I \tag{2.7}$$

Les égalités (2.6) et (2.7) déduites comme conséquences du rpemier principe de la thermodynamique reflètent l'une des lois les plus importantes de la thermodynamique. Cette loi avait été établie empiriquement par l'académicien russe Germain Hess avant qu'on soit parvenu à énoncer le premier principe de la thermodynamique: «Quelle que soit la manière dont la combinaison a été

2-1 réalisée — directement ou indirectement en plusieurs stades — la quantité de chaleur dégagée lors de sa formation est toujours constante. »

Question de contrôle

La loi de Hess est-elle valable dans le cas des processus qui ne sont pas des réactions chimiques types (variation d'état d'agrégation, dissolution, etc.)?

1. La loi est valable 2-13
2. Elle n'est pas applicable 2-6

2-2 1. «$Q_v = 107{,}7$ kJ».
C'est faux !

Le résultat $\overline{Q}_v = 107{,}7$ kJ sera obtenu si l'on considère la valeur $p \cdot \Delta v$ comme étant très faible devant Q_v et Q_p, ce qui n'est pas vrai étant donné que les gaz interviennent dans la réaction. Ce même résultat sera obtenu, si dans la formule (2.22) v_{gaz}^{fin} et v_{gaz}^{init} sont substitués à V_{CO} et V_{O_2} qui sont identiques, car, d'après la condition, CO et O_2 obéissent à la même équation d'état du gaz parfait. Mais $v_{gaz}^{init} \neq V_{O_2}$ du fait que le système en état initial contient $^1/_2$ mole d'oxygène au lieu de 1 mole. Ainsi, pour que le résultat obtenu soit bon, il faut tenir compte des nombres de moles n_{O_2} et n_{CO} (correspondant aux coefficients stœchiométriques dans l'équation de la réaction):

$$v_{gaz}^{init} = n_{O_2} V = \frac{1}{2} \cdot V$$

$$v_{gaz}^{fin} = n_{CO} V = 1 \cdot V$$

Les volumes molaires d'oxygène et d'oxyde de carbone sont présentés sans indice, puisqu'ils sont pris pour identiques.

Le calcul étant fait, choisissez dans l'item 2-7 une réponse conforme au résultat obtenu.

2-3 3. « $(\bar{Q}_p)_{1000} < (\bar{Q}_p)_{500}$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Etant donné que les capacités thermiques de tous les participants à la réaction sont traduites par des expressions simplifiées

$$C_p = \alpha + \beta T$$

la dépendance de ΔC_p vis-à-vis de la température prendra la forme:

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T$$

A partir de l'équation (2.36) on tire alors:

$$(\bar{Q}_p)_{T_2} - (\bar{Q}_p)_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} (\Delta\alpha + \Delta\beta T)\, dT =$$

$$= -\Delta\alpha (T_2 - T_1) - \frac{\Delta\beta}{2} (T_2^2 - T_1^2)$$

Pour le problème concret considéré, les grandeurs figurant dans l'équation obtenue possèdent les valeurs suivantes: $T_1 = 500$ °K et $T_2 = 1\,000$ °K:

$$\Delta\alpha = \alpha_{H_2O} - \alpha_{H_2} - \frac{1}{2}\alpha_{O_2} = 30{,}2 - 29{,}1 - \frac{1}{2} \cdot 25{,}8 =$$

$$= -11{,}8$$

$$\Delta\beta = \beta_{H_2O} - \beta_{H_2} - \frac{1}{2}\beta_{O_2} =$$

$$= \left(9{,}92 + 0{,}838 - \frac{1}{2} \cdot 13{,}0\right) 10^{-3} = 4{,}26 \cdot 10^{-3}$$

Substituant ces valeurs, vous pourrez vous convaincre de faute commise et choisir une réponse correcte dans l'item 2-16.

3. «ΔH = —76 kJ/mole».
La réponse est correcte, vous pouvez vous en convaincre aisément en faisant appel au schéma représenté fig. 2.6.

Il est plus commode de faire les calculs thermochimiques basés sur la loi de Hess à l'aide des *équations thermochimiques* qui représentent des équations stœchiométriques de réactions chimiques, complétées de données nécessaires sur l'état des réactifs primaires et des produits, de même que d'indication des effets thermiques.
Il est essentiel de souligner que dans la thermochimie on assigne habituellement à la chaleur de réaction le signe opposé à celui que l'on utilise dans d'autres parties de la thermodynamique. Pour éviter toute confusion, désignerons les chaleurs thermochimiques par $\bar{Q}$. Ainsi:

$$\bar{Q}_p = -Q_p = -\Delta H \qquad (2.8)$$

$$\bar{Q}_v = -Q_v = -\Delta U \qquad (2.9)$$

La commodité des équations thermochimiques réside dans le fait qu'on peut les utiliser de la même façon que les équations algébriques: multiplier terme à terme par facteur constant, additionner, déduire, etc. Sous les symboles des combinaisons chimiques dans les équations thermochimiques on envisage les enthalpies (ou énergies internes) de ces combinaisons. Par définition il faudrait écrire (sous p = const):

$$a_1H_{A_1} + a_2H_{A_2} + \ldots = b_1H_{B_1} + b_2H_{B_2} + \ldots + \bar{Q}_p \qquad (2.10)$$

Cependant pour plus de simplicité, on écrira les équations thermochimiques comme suit:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots + \bar{Q}_p \qquad (2.11)$$

Exemple. Il est à calculer l'effet thermique de la réaction de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène:

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O\,(v) + \bar{Q}_p \qquad (2.12)$$

se déroulant sous pression atmosphérique et à 298 °K suivant les effets thermiques de réaction connus:

$$H_2O(l) = H_2O(v) - 44{,}1 \text{ kJ} \qquad (2.13)$$

$$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 - 46{,}3 \text{ kJ} \qquad (2.14)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(l) + 286{,}0 \text{ kJ} \qquad (2.15)$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO - 90{,}5 \text{ kJ} \qquad (2.16)$$

2-4 Ici, comme d'usage, pour simplifier l'écriture, on n'indique pas l'état des substances pour lesquelles il est défini de façon univoque par des conditions de la réaction (pression et température) ; pour les autres substances, de telles indications sont données par les lettres «v» (vapeur), «g» (gaz), «l» (liquide) ou «s» (solide) mises entre parenthèses après le symbole d'un corps approprié. Le cas échéant on peut y indiquer d'autres renseignements supplémentaires grâce auxquels la description suffisamment complète de l'état est assurée.

Afin de résoudre le problème posé, il faut multiplier les équations (2.13) et (2.15) par $\frac{3}{2}$, puis les additionner membre à membre aux équations (2.14) et (2.16):

$$\frac{3}{2} H_2O(l) = \frac{3}{2} H_2O(v) - 66{,}2$$

$$NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 - 46{,}3$$

$$+$$

$$\frac{3}{2} H_2 + \frac{3}{4} O_2 = \frac{3}{2} H_2O(l) + 429{,}0$$

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO - 90{,}5$$

$$NH_3 + \frac{5}{4} O_2 = \frac{3}{2} H_2O(v) + NO + 226{,}0$$

Ainsi, l'effet thermique de réaction cherché est égal à $\bar{Q}_p = 226$ kJ.

Question de contrôle

Quelle sera la valeur de $\bar{Q}_p$ de l'équation (2.12) si les réactifs primaires sont pris à raison de 2 moles d'ammoniac par chaque mole d'oxygène et non pas en rapports stœchiométriques?

1. $\bar{Q}_p = 226$ kJ 2-10
2. $\bar{Q}_p = 2 \cdot 226 = 452$ kJ 2-15
3. $\bar{Q}_p = \frac{4}{5} \cdot 226 = 180{,}8$ kJ 2-12

2-5 3. « $\bar{Q}_p = 3\bar{Q}^{comb}_{FeO} + \bar{Q}^{comb}_{CO_2} - (\bar{Q}^{comb}_{Fe_3O_4} + \bar{Q}^{comb}_{CO})$ ».
La réponse n'est pas bonne.

Comme on voit du schéma 2.2 qui explique l'application de la loi de Hess au calcul de l'effet thermique de réaction en partant des chaleurs de combustion, la réaction (2.30) doit être remplacée par une combinaison équivalente des réactions d'oxydation des réactifs primaires en oxydes supérieurs et de celles de transformation de ces oxydes en produits finals (dans le dernier cas la chaleur de combustion sera de signe opposé). Il est évident que les signes devant les chaleurs de combustion de la formule de calcul ne coïncideront pas avec ceux des formules analogues à l'aide desquelles on fait les calculs à partir des chaleurs de formation.

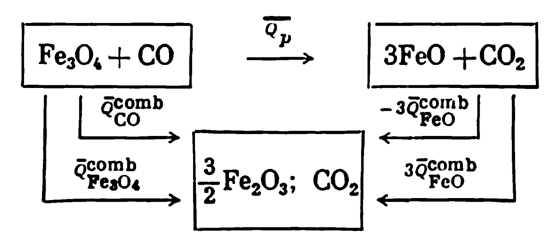


Fig. 2.2. Schéma de calcul de l'effet thermique de la réaction (2.30) à partir des chaleurs de combustion

Il y a lieu de noter ce qui suit. Quoique l'introduction dans la formule de calcul de la valeur $\bar{Q}^{comb}_{CO_2}$ soit formellement juste, cependant, il est évident que $\bar{Q}^{comb}_{CO_2} = 0$, car CO_2 est le peroxyde de carbone.

Passez à l'item 2-10 et choisissez une réponse correcte.

2-6 2. «La loi de Hess n'est pas valable pour les processus qui ne sont pas des réactions chimiques».

C'est faux !

La loi de Hess est déduite immédiatement de ce fait que l'enthalpie et l'énergie interne sont des fonctions d'état. Donc, c'est la chaleur totale de toute série de processus isobares faisant passer d'un état donné à un autre qui est toujours égale à la différence d'enthalpies du système en ces états. Il en est de même pour la chaleur totale des processus isochores qui est égale à la différence d'énergies internes.

Il est clair que les processus n'ont pas d'autres limitations, sauf p = const ou v = const. Il faut que l'état initial et l'état final pour les différentes voies de processus comparables soient effectivement identiques.

Par analogie avec ce qui a été fait dans l'item **2-1** pour la réaction chimique, essayez vous-mêmes de considérer d'autres processus, par exemple de démontrer que la chaleur de sublimation de n'importe quelle substance est égale à la somme de ses chaleurs de fusion et de vaporation. Passez ensuite à l'item **2-13**.

2-7 1. « $(\bar{Q}_p)_{1000} > (\bar{Q}_p)_{500}$ ».
La réponse est correcte.

2.4. Relation entre Q_p et Q_v

Nous avons considéré jusqu'ici les effets thermiques des réactions se déroulant ou bien sous pression Q_p constante ou bien à volume Q_v constant. Pourtant dans la plupart des cas la même réaction peut être réalisée sous p = const et à v = const. Par ailleurs, il existe entre Q_p et Q_v une relation déterminée. Pour définir cette relation, on utilisera un rapport entre l'effet thermique $\bar{Q}_p$ et l'enthalpie de réaction (2.8) et mettra l'enthalpie sous la forme de $H = U + pv$ (compte tenu de la détermination de l'item 1-13):

$$\bar{Q}_p = -\Delta H = -(\Delta U)_p - \Delta(pv) \qquad (2.17)$$

Etant donné que cette équation décrit la réaction qui se déroule sous pression constante, la grandeur $(\Delta U)_p$ figurant dans cette équation se distinguera, dans le cas général, de la variation d'énergie interne du processus isochore $(\Delta U)_v = -\bar{Q}_v$. Cette distinction est liée à la variation de U due à la variation de volume du système sous p = const. Donc, la relation entre $(\Delta U)_p$ et $(\Delta U)_v$ peut être mise sous la forme:

$$(\Delta U)_p = (\Delta U)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \Delta v \qquad (2.18)$$

Dans l'équation (2.18) on remplace $(\Delta U)_v$ par $-\bar{Q}_v$ et on substitue celle-ci dans l'équation (2.17). Compte tenu de ce que p = const on peut écrire $p\Delta v$ au lieu de $\Delta(pv)$. On obtiendra alors:

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + p\right]\Delta v \qquad (2.19)$$

Pour la réaction présentée sous la forme de (2.1), la variation de volume du système Δv se traduit de la manière suivante:

$$\Delta v = b_1 V_{B_1} + b_2 V_{B_2} + \ldots - (a_1 V_{A_1} + a_2 V_{A_2} + \ldots) \qquad (2.20)$$

où $V_{A_1}, V_{A_2}, \ldots, V_{B_1}, V_{B_2}, \ldots$ sont les volumes molaires des corps correspondants intervenant dans la réaction.

En pratique, on se sert ordinairement de formes simplifiées d'écriture de l'équation (2.19), justes pour les cas particuliers.

Si les produits gazeux ne participent pas à la réaction, les volumes molaires V_{A_1}, V_{A_2}, etc., sont relativement

2-7 petits. La variation de volume Δv est de même faible, ce qui permet de négliger le second terme du deuxième membre de l'équation (2-19), c.-à-d. de supposer que

$$Q_p \approx Q_v \qquad (2.21)$$

Si les produits gazeux interviennent dans la réaction se déroulant d'ailleurs sous pressions modérées, il ne suffit de tenir compte que des volumes de produits de la réaction et de réactifs primaires gazeux, tout en négligeant les volumes de corps réagissants liquides et solides. De plus, les gaz peuvent être considérés comme parfaits. Pour ces derniers l'énergie interne n'étant fonction que de la température et non pas du volume, $(\partial U/dv)_T = 0$ et l'équation (2.19) prend la forme

$$\bar{Q}_p - \bar{Q}_v - p\Delta v = \bar{Q}_v - p\,(v_{gaz}^{fin} - v_{gaz}^{init}) \qquad (2.22)$$

Ainsi, l'équation générale (2.19) ne doit être utilisée que dans les cas où la réaction est réalisée sous hautes pressions (de l'ordre de 10^7 Pa et plus) et dans laquelle interviennent les produits gazeux.

Question de contrôle

L'effet thermique de la réaction

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$$

sous pression constante est égal à 107,7 kJ à 20 °C. Il est à calculer à quoi est égal l'effet thermique de cette réaction à volume constant, si l'on suppose que CO et O_2 sont des gaz parfaits (voir 0-1).

1. $\bar{Q}_v = 107{,}7$ kJ — 2-2
2. $\bar{Q}_v = 106{,}5$ kJ — 2-11
3. $\bar{Q}_v = 108{,}9$ kJ — 2-19
4. Il manque de données pour la résolution numérique — 2-14

2-8 2. « $(\bar{Q}_p)_{1000} = (\bar{Q}_p)_{500}$ »

La réponse n'est pas bonne.

Pour le cas où la capacité thermique de tous les participants à la réaction est donnée sous la forme des expressions simplifiées

$$C_p = \alpha + \beta T$$

la dépendance de ΔC_p par rapport à la température se traduira par l'équation

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T$$

Substituant celle-ci dans l'équation (2.36) et intégrant dans l'intervalle de températures $T_1 - T_2$, on obtiendra:

$$(\bar{Q}_p)_{T_2} - (\bar{Q}_p)_{T_1} = -\Delta\alpha\,(T_2 - T_1) - \frac{\Delta\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

La réponse que vous avez choisie signifie que le deuxième membre de cette équation est nul, c.-à-d. qu'a lieu l'égalité suivante:

$$\Delta\alpha\,(T_2 - T_1) = -\frac{\Delta\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

ou

$$\Delta\alpha = -\frac{\Delta\beta}{2}(T_2 + T_1)$$

Vérifierons si cela a lieu en fait:

$$\Delta\alpha = \alpha_{H_2O} - \alpha_{H_2} - \frac{1}{2}\alpha_{O_2} = 30{,}2 - 29{,}1 - -\frac{1}{2}\cdot 25{,}8 = -11{,}8$$

$$-\frac{\Delta\beta}{2}(T_2 + T_1) = = -\frac{1}{2}\left(9{,}92 + 0{,}838 - \frac{1}{2}\cdot 13{,}0\right)\cdot 10^{-3}\cdot(1000 + 500) = = -3{,}20$$

Le résultat du calcul ne correspond pas à votre réponse. Déterminez le rapport réel entre les grandeurs $(Q_p)_{1000}$ et $(Q_p)_{500}$ et choisissez dans l'item 2-16 une réponse correcte.

2-9 2. «$\Delta H = +210$ kJ/mole».

La réponse n'est pas correcte.

La valeur que vous avez choisie est la somme algébrique des chaleurs de combustion du carbone, de l'hydrogène et du méthane, si la chaleur de combustion prise pour ce dernier est de signe contraire: $\Delta H = -394 - 286 + 890 = 210$ kJ/mole.

En principe, une telle manière de détermination de la grandeur ΔH est juste. En effet, au lieu de produire le méthane directement à partir du carbone et de l'hydrogène, on peut réaliser 2 stades intermédiaires.

I stade — on oxyde C et H_2 en les transformant en CO_2 et H_2O; les chaleurs des réactions appropriées (chaleurs de combustion) sont connues.

II stade — on transforme en méthane les oxydes formés au premier stade, c.-à-d. que la réaction opposée à la combustion du méthane a lieu (tout l'oxygène fixé au premier stade est libéré). Il est évident que l'effet thermique de ce stade est égal à la chaleur de combustion du méthane de signe opposé.

Votre résultat est faux du fait qu'on n'a pas tenu compte dans le calcul des proportions de carbone et d'hydrogène nécessaires à la formation du méthane (chaleurs de combustion de C et H_2 correspondent à une mole de chacun de ces corps). En réalité, pour obtenir le méthane, 2 moles d'hydrogène par chaque mole (atome-gramme) de carbone sont nécessaires.

Corrigez cette faute dans votre calcul et choisissez dans l'item 2-13 une réponse correcte.

2-10 1. «$\overline{Q}_p = 226$ kJ».
C'est correct.

Les données initiales pour le calcul des effets thermiques de réaction inconnus sont représentées dans les tables des unités physico-chimiques. Il existe un très grand nombre de réactions chimiques dans lesquelles peuvent intervenir la plupart des corps en interagissant avec d'autres corps. Dans les tables sont donnés en général les effets thermiques de deux types de réactions: formation d'un corps donné à partir des corps simples $\overline{Q}_p^{form}$ (ou $\overline{Q}_v^{form}$) et combustion dans l'oxygène $\overline{Q}_p^{comb}$ (ou $\overline{Q}_v^{comb}$). Pour trouver l'effet thermique cherché de n'importe quelle réaction, il suffit de connaître soit les *chaleurs de formation* $\overline{Q}^{form}$, soit les *chaleurs de combustion* $\overline{Q}^{comb}$ de toutes les substances y participant.

Pour fixer les idées, la chaleur de formation de tout produit à partir des corps simples (ne pas confondre avec la chaleur de formation à partir des atomes) est indiquée en supposant que les réactifs primaires simples sont *en état standard* (voir 1-9).

Une telle chaleur de formation du composé chimique coïncide en valeur absolue avec l'*enthalpie de formation* $\Delta H_{comp.\ chim.}$ ou avec l'*énergie interne de formation* $\Delta U_{comp.\ chim.}$. D'ailleurs, en vertu de (2.8) et de (2.9), les grandeurs $\overline{Q}_p^{form}$ et $\Delta H_{comp.\ chim.}$ ou $\overline{Q}_v^{form}$ et $\Delta U_{comp.\ chim.}$ sont de signes contraires:

$$\overline{Q}_p^{form} = -\Delta H_{comp.\ chim.} = \sum (H^{\circ}_{298})_{corps\ simples} - H_{comp.\ chim.} \quad (2.23)$$

$$\overline{Q}_v^{form} = -\Delta H_{comp.\ chim.} = \sum (U^{\circ}_{298})_{corps\ simples} - U_{comp.\ chim.} \quad (2.24)$$

Le calcul de l'effet thermique d'une réaction quelconque à partir des chaleurs de formation des corps y participant est basé sur le fait que les réactifs primaires et les produits de la réaction contiennent les mêmes atomes, donc on peut les obtenir à partir des mêmes corps simples. Ainsi, on peut considérer toute réaction comme constituée de deux réactions consécutives (fig. 2.3): décomposition des réactifs primaires en corps simples et formation des produits de la réaction à partir des corps simples.

L'effet thermique de la première de ces réactions est égal à la chaleur de formation des corps initiaux de signe

2-10

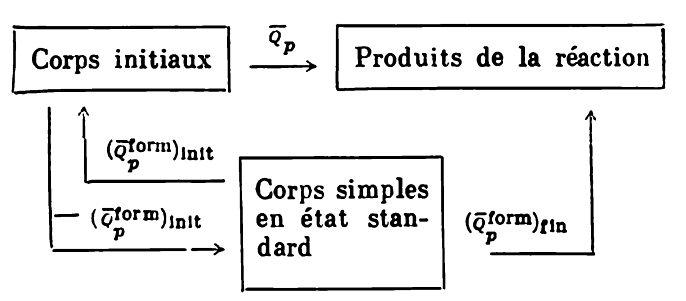


Fig. 2.3. Schéma de calcul de l'effet thermique de réaction à partir des chaleurs de formation des corps initiaux et des produits finals

contraire. L'application de la loi de Hess au schéma 2.3 fournit :

$$\overline{Q}_p = -(\overline{Q}_p^{\text{form}})_{\text{init}} + (\overline{Q}_p^{\text{form}})_{\text{fin}} \qquad (2.25)$$

(les indices «init» et «fin» signifient les corps initiaux et les produits finals respectivement).

Compte tenu des relations (2.8) et (2.23), on peut écrire l'égalité (2.25) comme suit :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{fin}} - \Delta H_{\text{init}}$$

où ΔH est la variation d'enthalpie du système dans une réactin donnée (cette grandeur est souvent appelée «enthalpie de réaction»); ΔH_{fin} et ΔH_{init}, les enthalpies de formation ou, tout simplement, les enthalpies des produits finals et des corps initiaux.

Une relation analogue peut être aisément obtenue pour la réaction qui se déroule à v = const :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{fin}} - \Delta U_{\text{init}} \qquad (2.27)$$

Exemple. Il est à définir $\overline{Q}_p = -\Delta H$ de réaction

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + \overline{Q}_p \qquad (2.28)$$

si les corps initiaux et les produits finals sont dans les conditions standard (fig. 2.4).

A partir du schéma représenté fig. 2.4 il ressort :

$$\overline{Q}_p = (\overline{Q}_p^{\text{form}})_{Al_2(SO_4)_3} - [(\overline{Q}_p^{\text{form}})_{Al_2O_3} + 3\,(\overline{Q}_p^{\text{form}})_{SO_3}]$$

Remplaçant $\overline{Q}_p^{\text{form}}$ par des enthalpies appropriées, on peut exprimer cette relation sous la forme :

$$-\Delta H = -\Delta H^\circ_{Al_2(SO_4)_3} - (-\Delta H^\circ_{Al_2O_3} - 3\Delta H^\circ_{SO_3}) \qquad (2.29)$$

ou

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{Al_2(SO_4)_3} - (\Delta H^\circ_{Al_2O_3} + 3\Delta H^\circ_{SO_3})$$

2-10 A la différence de l'équation générale (2.26) on y utilise les *enthalpies de formation standard* ΔH°_{298}, étant

donné que les corps étudiés se trouvent dans les conditions standard. Les valeurs de ΔH°_{298} sont présentées dans les tables de référence. En les utilisant, on obtient : $\Delta H = -3,43 - [-1,67 + 3(-0,39)] = -0,59$ kJ ou $Q_p = +0,59$ kJ.

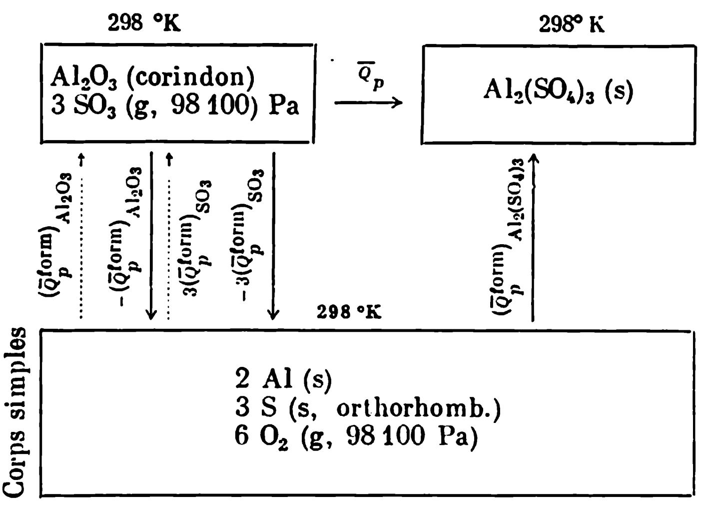


Fig. 2.4. Détermination de l'effet thermique de réaction (2.28) à partir des chaleurs de formation

D'une manière analogue on fait des calculs dans le cas des *chaleurs de combustion* des corps initiaux et des produits. Puisque lors de la combustion la plupart des éléments finals sont susceptibles de former les oxydes de plusieurs types, il est d'usage d'entendre sous la chaleur de combustion l'effet thermique d'une réaction d'oxydation dans laquelle tous les éléments du composé en question forment des *oxydes supérieurs*. D'ailleurs, les conditions de déroulement de l'oxydation sont considérées comme standard.

Question de contrôle

Pour la réaction

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 + \overline{Q}_p \qquad (2.30)$$

il faut choisir un mode approprié de calcul de l'effet thermique $\overline{Q}_p$ standard (c.-à-d. supposer que la réaction se déroule dans les conditions standard) à partir des chaleurs de combustion des corps participant à la réaction

1. $\overline{Q}_p = \overline{Q}^{comb}_{Fe_3O_4} + \overline{Q}^{comb}_{CO} - (\overline{Q}^{comb}_{FeO} + \overline{Q}^{comb}_{CO_2})$ 2-17
2. $\overline{Q}_p = \overline{Q}^{comb}_{Fe_3O_4} + \overline{Q}^{comb}_{CO} - 3\overline{Q}^{comb}_{FeO}$ 2-16
3. $\overline{Q}_p = 3\overline{Q}^{comb}_{FeO} + \overline{Q}^{comb}_{CO_2} - (\overline{Q}^{comb}_{Fe_3O_4} + \overline{Q}^{comb}_{CO})$ 2-5

2-11 2. «$\bar{Q}_v = 106{,}5$ kJ».

La réponse n'est pas correcte à cause de faute d'attention.

Dans la réaction considérée le nombre de moles de gaz dans le système s'accroît, c.-à-d. que sous $p = \text{const}$ $\Delta v > 0$ et, partant, $p\Delta v > 0$. On voit de l'équation (2.22) que $\bar{Q}_v = \bar{Q}_p + p\Delta v \geqslant \bar{Q}_p$ doit avoir lieu (signe de l'égalité se rapporte au cas où l'on pourrait négliger le produit $p\Delta v$ devant Q_p).

D'après la réponse que vous avez choisie $\bar{Q}_v < \bar{Q}_p$, ce qui ne peut aucunement avoir lieu.

Retournez à l'item 2-7 et choisissez une autre réponse.

2-12 3. «$\overline{Q}_p = 180{,}8$ kJ».
C'est faux !

Les équations thermochimiques sont établies toujours pour les quantités de *corps entrant en réaction* et non pas pour celles de corps *disponibles*. Ces quantités (nombres de moles) sont traduites par des coefficients stœchiométriques. L'excès de l'un des réactifs primaires n'influence pas l'effet thermique, car il n'est qu'un «lest» inutile.

L'effet thermique de la réaction considérée est égal à 180,8 kJ, si, ayant multiplié l'équation thermochimique membre à membre par $^4/_5$, on la met sous la forme :

$$\frac{4}{5}NH_3 + O_2 = \frac{4}{5}NO + \frac{6}{5}H_2O\,(g) + \overline{Q}_p$$

différente de celle de l'équation (2.12) faisant l'objet de la question de contrôle.

Retournez à l'item 2-4 et choisissez une réponse correcte.

2-13 1. «La loi de Hess est valable non seulement pour les réactions chimiques».

C'est correct.

2.2. Modes de calcul des effets thermiques de réactions chimiques

Il ressort de fondements thermodynamiques de la loi de Hess qu'elle est parfaitement rigoureuse dans le cas où tous les processus comparables ne sont que isobares (ou isochores) et où l'état initial et l'état final pour les différentes voies de processus sont absolument les mêmes.

En vertu de la dernière condition, on doit avoir une description suffisamment complète de l'état initial et de l'état final. A cet effet, il faut connaître:

1) composition chimique du système;

2) état d'agrégation; pour les solides, de plus, modification cristalline de toutes les parties du système;

3) conditions d'existence du système — température, pression (intensité des champs magnétique, gravitationnel, etc., s'ils influencent sensiblement l'état du système).

La loi de Hess permet de calculer les effets thermiques des unes réactions chimiques à partir des effets thermiques des autres. D'où la possibilité de définir Q_p et Q_v même pour les réactions dont le déroulement, dans des conditions données, n'est pratiquement pas réalisable.

Exemple. Si l'on fait brûler le graphite en excès d'oxygène, il se forme CO_2; si le graphite est brûlé dans une quantité faible de O_2, on obtient un mélange $CO + CO_2$. Donc, on ne peut en expérience réaliser une réaction qui ne fournirait que CO et mesurer directement l'effet thermique de cette réaction. En recourant à la loi de Hess, on peut déterminer l'effet thermique suivant les chaleurs de formation de CO_2 (à partir du graphite et de l'oxygène) et celles de combustion de CO en CO_2 dans l'oxygène.

La figure 2.5 illustre deux modes d'obtention de CO_2: combustion directe du graphite dans l'oxygène (la chaleur de cette réaction est connue: $Q_p^I = \Delta H^I = -394$ kJ), oxydation préliminaire du graphite en CO (l'effet thermique: $Q_p^{II} = \Delta H^{II}$ est à définir) et transformation ultérieure de CO en CO_2 (l'effet thermique est connu: $Q_p^{III} = \Delta H^{III} = -283$ kJ). En vertu de la loi de Hess $Q_p^I = Q_p^{II} + Q_p^{III}$ ou $Q_p^{II} = Q_p^I - Q_p^{III} = -394 - (-283) = -111$ kJ.

2-13

$p = 98\,100$ Pa $T = 298$ °K		$p = 98\,100$ Pa $T = 298$ °K
1 mole de C (graphite) 1 mole de O_2 (gaz)	$\xrightarrow[p=\text{const}]{Q_p^I}$	1 mole de CO_2 (gaz)

$p = 98\,100$ Pa
$T = 298$ °K

$\xrightarrow[Q_p^{II}]{p=\text{const}}$	1 mole de CO (gaz) 1/2 mole de O_2 (gaz)	$\xrightarrow[Q_p^{III}]{p=\text{const}}$

Fig. 2.5. Schéma de calcul de la chaleur de réaction

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$$

Question de contrôle

En tenant compte des valeurs des chaleurs de combustion du graphite dans l'oxygène (données plus haut), de l'hydrogène (—286 kJ/mole) et du méthane (—890 kJ/mole), il est à déterminer l'effet thermique ΔH de la réaction de formation du méthane:

$$C\ (\text{graphite}) + 2H_2 = CH_4$$

1. $\Delta H = -1\,856$ kJ/mole 2-18
2. $\Delta H = +210$ kJ/mole 2-9
3. $\Delta H = -76$ kJ/mole 2-4

2-14 4. «Il manque de données pour la résolution du problème».

Vous n'avez pas raison !

Le problème posé peut être amplement résolu si l'on se sert des données sur le gaz parfait citées dans l'item 0-1.

En effet, en substituant dans l'équation (2.22) des volumes totaux du gaz dans le système pour les états initial et final v_{gaz}^{init} et v_{gaz}^{fin} par le volume molaire du gaz parfait $V_{gaz\ parfait}$ et en tenant compte du nombre de moles n de produits gazeux du système avant et après la réaction :

$$n_{init} = n_{O_2} = \frac{1}{2}$$

$$n_{fin} = n_{CO} = 1$$

on aura :

$$\overline{Q}_p = \overline{Q}_v - \Delta n p V_{gaz\ parfait} =$$

$$= \overline{Q}_v - n_{CO} p V_{gaz\ parfait} + n_{O_2} p V_{gaz\ parfait}$$

Pour définir $\overline{Q}_v$, il faut appliquer l'équation d'état du gaz parfait à deux derniers termes de cette égalité. La constante universelle des gaz [R =8,314 J/(°K·mole)], nécessaire au calcul, a été donnée dans l'item 0-1. Après avoir reçu le résultat numérique, retournez à l'item 2-7 et choisissez une réponse appropriée.

2-15 2. «$\bar{Q}_p = 452$ kJ».
La réponse n'est pas correcte.

Les équations thermochimiques (et, partant, les grandeurs $\bar{Q}_p$ et $\bar{Q}_v$ qu'elles comportent) sont écrites pour une quantité déterminée de corps *entrant en réaction* et non pas pour les quantités de corps *disponibles* dans le système initial. Cette quantité est traduite par des coefficients stœchiométriques de l'équation thermochimique. L'excès d'un ou de l'autre des réactifs primaires est un «lest» inutile, car il n'entre pas en réaction et n'influence pas son effet thermique.

L'effet thermique de la réaction considérée $\bar{Q}_p = 452$ kJ est obtenu si l'équation thermochimique s'écrit sous la forme différente de celle de (2.12):

$$2NH_3 + \frac{5}{2} O_2 = 2NO + 3H_2O(g) + \bar{Q}_p$$

Retournez à l'item 2-4 et choisissez une autre réponse.

2-16 2. « $\bar{Q}_p = \bar{Q}^{\text{comb}}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \bar{Q}^{\text{comb}}_{\text{CO}} - 3\bar{Q}^{\text{comb}}_{\text{FeO}}$ ».
La réponse est bonne.

2.3. Effet thermique de réaction en fonction de la température

Dans le paragraphe 2.2 on a considéré les modes de calcul des effets thermiques de différentes réactions en supposant qu'elles se déroulent à température standard.

On va déterminer la dépendance de l'effet thermique vis-à-vis de la température. Pour la réaction écrite sous la forme

$$a_1\text{A}_1 + a_2\text{A}_2 + a_3\text{A}_3 + \ldots + b_1\text{B}_1 + b_2\text{B}_2 + b_3\text{B}_3 + \ldots + \bar{Q}_p$$

on trouve la valeur de la dérivée dQ_p/dT. En vertu de l'égalité (2.8) on a:

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = -\frac{d(\Delta H)}{dT} = -\frac{d(H_{\text{B}} - H_{\text{A}})}{dT}$$

ou

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \frac{dH_{\text{A}}}{dT} - \frac{dH_{\text{B}}}{dT} \tag{2.31}$$

où H_{A} et H_{B} sont les enthalpies totales de tous les réactifs primaires et de tous les produits de la réaction respectivement.

Remplaçant H_{A} et H_{B} par des expressions (2.2) et (2.3) on obtient:

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = a_1\frac{dH_{\text{A}_1}}{dT} + a_2\frac{dH_{\text{A}_2}}{dT} + \ldots$$
$$\ldots - \left(b_1\frac{dH_{\text{B}_1}}{dT} + b_2\frac{dH_{\text{B}_2}}{dT} + \ldots\right) \tag{2.32}$$

Comme il a été indiqué précédemment [voir l'égalité (1.20)] la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température est égale à la capacité thermique sous pression constante. Donc,

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = a_1(C_p)_{\text{A}_1} + a_2(C_p)_{\text{A}_2} + \ldots$$
$$\ldots - [b_1(C_p)_{\text{B}_1} + b_2(C_p)_{\text{B}_2} + \ldots] \tag{2.33}$$

ou, tout court,

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \sum a_i(C_p)_{\text{A}_i} - \sum b_i(C_p)_{\text{B}_i} \tag{2.34}$$

et

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = (C_p)_{\text{A}} - (C_p)_{\text{B}} = -\Delta C_r \tag{2.35}$$

2-16 L'intégration de l'expression obtenue de T_1 à T_2 donne:

$$(\bar{Q}_p)_{T_2} - (\bar{Q}_p)_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad (2.36)$$

A l'aide de cette équation dénommée généralement *équation de Kirchhoff*, on peut calculer l'effet thermique à une température à partir de l'effet thermique à une autre température, si les capacités thermiques de tous les réactifs primaires et des produits de la réaction sont connues.

L'équation de Kirchhoff peut être également écrite en utilisant les enthalpies de la réaction considérée aux températures T_1 et T_2:

$$(\Delta H)_{T_2} - (\Delta H)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \qquad (2.37)$$

Les relations analogues sont également valables pour les réactions se déroulant à volume constant:

$$(\bar{Q}_v)_{T_2} - (\bar{Q}_v)_{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \, dT \qquad (2.38)$$

$$(\Delta U)_{T_2} - (\Delta U)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \, dT \qquad (2.39)$$

Pour le calcul des intégrales dans le deuxième membre des égalités (2.36)-(2.39), il est indispensable de connaître la dépendance de ΔC vis-à-vis de la température. Puisque cette grandeur est la somme algébrique des capacités thermiques des corps participant à la réaction, il n'est pas difficile de définir la fonction $\Delta C = f(T)$ si les dépendances par rapport à la température pour les capacités thermiques de tous corps intervenant dans la réaction sont connues. Ces dépendances obtenues principalement par voie expérimentale sont décrites à l'aide d'équations empiriques sous forme d'une série entière:

$$(C_p)_{A_i} = \alpha_{A_i} + \beta_{A_i} T + \gamma_{A_i} T^2 + \ldots \qquad (2.40)$$

$$(C_p)_{B_i} = \alpha_{B_i} + \beta_{B_i} T + \gamma_{B_i} T^2 + \ldots \qquad (2.41)$$

Les coefficients α, β, γ... figurant dans les équations sont donnés dans les ouvrages de référence physico-chimiques et thermo-physiques. Sur la base de ces données on détermine la dépendance cherchée $\Delta C_p = f(T)$ en faisant la somme algébrique des coefficients affectant

2-16 les puissances égales de T, après les avoir multiplié par les coefficients stœchiométriques a_i et b_i:

$$\Delta C_p = \left(\sum b_i \alpha_{B_i} - \sum a_i \alpha_{A_i}\right) + \left(\sum b_i \beta_{B_i} - \sum a_i \beta_{A_i}\right) T + \\ + \left(\sum b_i \gamma_{B_i} - \sum a_i \gamma_{A_i}\right) T^2 + \ldots \quad (2.42)$$

L'expression (2.42) peut être écrite comme suit:

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \Delta\gamma T^2 + \ldots \quad (2.43)$$

La dépendance par rapport à la température pour ΔC_v est déterminée de la même façon, mais pour les valeurs numériques différentes des coefficients α, β et γ, lesquels doivent alors caractériser la capacité thermique des participants à la réaction à volume constant.

Question de contrôle

Quel est le rapport entre les valeurs de $\bar{Q}_p$ à 500 °K et à 1 000 °K pour la réaction

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \text{ (vapeur)}$$

si les capacités thermiques des corps réagissants sont représentées sous forme des équations simplifiées suivantes:

$$(C_p)_{H_2} = 29,1 - 0,838 \cdot 10^{-3} T \ \text{J/(°K·mole)}$$

$$(C_p)_{O_2} = 25,8 + 13,0 \cdot 10^{-3} T \ \text{J/(°K·mole)}$$

$$(C_p)_{H_2O} = 30,2 + 9,92 \cdot 10^{-3} T \ \text{J/(°K·mole)}$$

1. $(\bar{Q}_p)_{1000} > (\bar{Q}_p)_{500}$ 2-7
2. $(\bar{Q}_p)_{1000} = (\bar{Q}_p)_{500}$ 2-8
3. $(\bar{Q}_p)_{1000} < (\bar{Q}_p)_{500}$ 2-3

2-17 1. « $\overline{Q}_p = \overline{Q}^{comb}_{Fe_3O_4} + \overline{Q}^{comb}_{CO} - (\overline{Q}^{comb}_{FeO} + \overline{Q}^{comb}_{CO_2})$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Les chaleurs de combustion $\overline{Q}^{comb}_{Fe_3O_4}$, $\overline{Q}^{comb}_{CO}$, $\overline{Q}^{comb}_{FeO}$ que l'on utilise pour le calcul sont données toujours à raison d'une mole de corps correspondante. Quant à la réaction (2.30) considérée, 3 moles de FeO se forment à partir d'une mole de Fe_3O_4.

En outre, il faut prêter attention à ce qui suit. Bien que l'introduction de la grandeur $\overline{Q}^{comb}_{CO_2}$ dans la formule de calcul soit formellement juste, cependant il est évident que son valeur est nulle, car CO_2 est le peroxyde de carbone en état standard.

Retournez à l'item 2-10 et choisissez une réponse correcte.

2-18 1. «ΔH = —1 865 kJ/mole».
La réponse n'est pas bonne.

Il est aisé de s'en convaincre en faisant appel au schéma de calcul représenté fig. 2.6.

Etant donné que par combustion dans l'oxygène d'une mole de C et de deux moles de H_2, il se forme les mêmes oxydes et en même quantité que par combustion d'une mole de CH_4, ces oxydes (1 mole de CO_2 et 2 moles de H_2O) peuvent être considérés comme un état intermédiaire du système dans le cas d'obtention du méthane par une réaction à deux stades: lors du premier stade C et H_2 se transforment en oxydes (brûlent) avec addition de 2 moles de O_2; au cours du deuxième stade ces oxydes se transforment en méthane et 2 moles de O_2 se libèrent. La seconde réaction est directement opposée à celle de combustion du méthane, c'est pourquoi son effet thermique sera numériquement égal à la chaleur de combustion du méthane, mais pris au signe contraire.

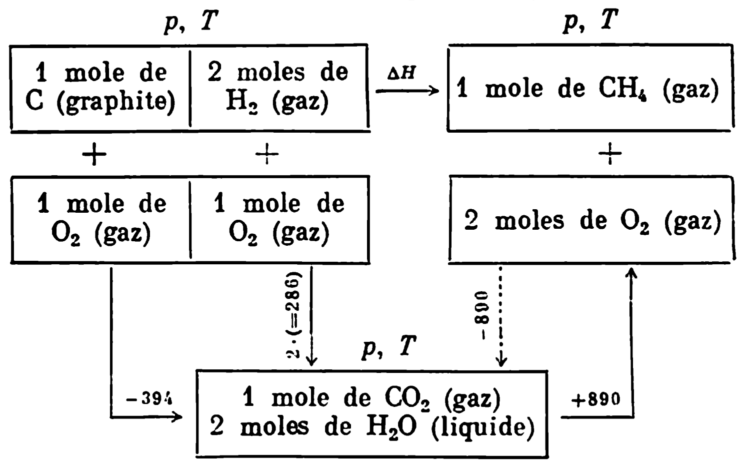


Fig. 2.6. Schéma de calcul de l'effet thermique de formation de CH_4 à partir des chaleurs de combustion de CH_4, C et H_2

D'après la loi de Hess, l'effet thermique de la formation du méthane à partir de C et de H_2 ne dépend pas du mode de sa réalisation: à un ou à plusieurs stades. Ainsi, la grandeur ΔH cherchée peut être définie comme une somme algébrique des effets thermiques du premier et du deuxième stade d'une réaction à deux stades. Comme on voit de ce qui précède, les effets thermiques de ces stades ont des signes différents, aussi est-il impossible, en faisant la somme de ces effets, d'obtenir une valeur tellement grande que 1 865 kJ/mole. Retournez à l'item 2-13 et choisissez une réponse correcte.

2-19

3. «$\bar{Q}_v = 108{,}9$ kJ».
La réponse est correcte.

Passez au Chapitre 3 (à la page suivante).

CHAPITRE 3

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

3.1. Probabilité thermodynamique d'état

Le premier principe de la thermodynamique permet de calculer les bilans énergétiques des transformations thermodynamiques, mais ne démontre pas dans quelle direction peut évoluer tel ou tel processus. Cependant, comme il est bien connu de l'expérience, les processus spontanés tendent toujours à atteindre un état d'équilibre parfaitement déterminé pour des conditions données; un système en équilibre n'a aucune tendance à évoluer spontanément. Il y a naturellement un grand intérêt pratique à déterminer les états d'équilibre et à prévoir le sens d'évolution des transformations dans des conditions extérieures diverses.

L'analyse thermodynamique des états d'équilibre des systèmes et du sens des transformations s'y déroulant repose sur le deuxième principe de la thermodynamique (principe de Carnot). Par analogie avec le premier principe il a le caractère d'un axiome qui généralise des faits expérimentaux. Plusieurs énoncés en ont été proposés parmi lesquels les énoncés suivants sont le plus utilisés:

— *l'impossibilité du passage spontané de l'énergie (sous forme de chaleur) du corps le moins chaud vers le plus chaud*;

— *l'impossibilité du mouvement perpetuel* de deuxième espèce, c.-à-d. l'impossibilité de créer une machine susceptible de fonctionner durant un temps pratiquement illimité, grâce à l'énergie (sous forme de chaleur) qu'elle emprunte à une certaine source sans entrer en interaction avec le milieu extérieur.

De même que dans le cas du premier principe, tout énoncé peut être pris comme celui de départ; les autres en découlent logiquement. En particulier, en considérant le premier énoncé comme prémisse, on peut démontrer si le deuxième énoncé est juste ou non *.

* La démonstration exige l'introduction de certaines notions relatives à la thermodynamique technique et non pas chimique, donc ici elle n'est pas donnée.

3-1 Les deux énoncés du deuxième principe de la thermodynamique cités précédemment ne sont pas liés à des notions concrètes quelconques sur la structure de la matière. Cependant, comme Ludwig Boltzmann (1896) l'a démontré pour la première fois, ce sont des particularités structurales, c.-à-d. la nature moléculaire de la matière, qui conditionnent l'énoncé du deuxième principe. De ce fait, l'essentiel de ce principe se formule de façon la plus complète comme suit :

la spontanéité de déroulement des processus n'est possible que dans le cas où le système évolue d'un état moins probable à un état plus probable.

Par la suite on mettra à profit cet énoncé. On démontrera en particulier que cet énoncé permet d'établir l'impossibilité du passage spontané de la chaleur des corps moins chauds vers les plus chauds, c.-à-d. que le premier énoncé cité plus haut sera logiquement prouvé.

La mesure quantitative de la *probabilité thermodynamique d'état* w est le nombre d'états microscopiques divers à l'aide desquels on peut réaliser un état macroscopique caractérisé par des paramètres thermodynamiques donnés. Pour que la notion de probabilité thermodynamique soit plus intelligible, considérons-la sous une forme simplifiée. Supposons que les états microscopiques se distinguent par la disposition (les coordonnées) des molécules de corps. La «probabilité thermodynamique» de tout état macroscopique sera alors déterminée par un nombre de variantes possibles de disposition des molécules dans l'espace répondant à cet état macroscopique.

Soit v le volume d'un récipient rempli de gaz. Divisons en pensée ce volume en X parties («cellules») dont chacune ne peut contenir qu'une molécule de gaz. Supposons que le volume considéré v ne contienne qu'une seule molécule en mouvement thermique continu. En un instant arbitraire elle peut se trouver dans une cellule quelconque des X cellules, c.-à-d. qu'un état macroscopique donné (une molécule dans le volume v) peut être réalisé sous forme de X variantes (états microscopiques) ou $w_1 = X$.

Soit maintenant le récipient contenant deux molécules. Les «cellules» dans lesquelles elles peuvent se trouver en un moment arbitraire se déterminent par un mouvement purement éventuel et mutuellement indépendant des molécules. Donc, toutes les variantes de disposition des molécules dans les «cellules» sont équiprobables. On cherche aisément le nombre de ces variantes de la façon suivante. Quand l'une des molécules occupe la première «cellule», la seconde peut se trouver dans une cellule quelconque

3-1 des $X - 1$ cellules, c.-à-d. qu'il existe $X - 1$ états microscopiques possibles. Autant d'états microscopiques sont possibles quand l'une des molécules occupe la deuxième «cellule», etc. Après avoir considéré successivement des variantes de disposition de l'une des molécules dans toutes les X cellules, il est aisé de voir que le nombre de variantes de disposition de deux molécules est égal à $(X - 1) \cdot X$. Si l'on tient compte de ce que le volume de «cellules» est très petit et que leur nombre X soit extrêmement grand même dans le cas de faibles valeurs de v, on peut trouver avec une grande précision que $X - 1 = X$, d'où la «probabilité thermodynamique» d'état dans le cas considéré sera $w_2 = X^2$.

En étudiant de façon analogue le cas où le volume v est occupé par N molécules, on obtiendra:

$$w_N = X^N$$

Il y a lieu d'attirer l'attention sur ce que la notion de probabilité thermodynamique d'état ne coïncide pas avec celle de probabilité mathématique. La première est toujours supérieure à l'unité (elle s'exprime habituellement par des chiffres très grands), tandis que la seconde comprend certaines parts de l'unité, car elle est définie par le rapport du nombre de cas nous intéressant d'un point de vue quelconque au nombre total de cas possibles.

Question de contrôle

Divisons en pensée le volume v du récipient, considéré plus haut, en deux parties dont les volumes sont v_1 et v_2 ($v = v_1 + v_2$). Le récipient contient en tout N molécules identiques. Supposons que nous intéresse un état macroscopique dans lequel le volume v_1 est occupé par N_1 et le volume v_2 par N_2 molécules.

Il est nécessaire d'indiquer la relation entre la «probabilité thermodynamique» de cet état et les volumes v_1 et v_2 (le volume d'une «cellule» élémentaire est égal à a).

1. $w = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{v_2}{a}\right)^{N_2}$ 3-7

2. $w = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1} + \left(\frac{v_2}{a}\right)^{N_2}$ 3-9

3. Les explications supplémentaires sont nécessaires 3-11

3-2 3. « L'entropie des vapeurs et des cristaux est la même ».

C'est faux.

L'égalité des entropies pour les états gazeux et solide (cristallin) signifierait que ces états sont équiprobables thermodynamiquement, c.-à-d. qu'ils peuvent être réalisés par un nombre égal de procédés (variantes d'états microscopiques). On peut aisément se convaincre, en envisageant le nombre de variantes de disposition des molécules dans l'espace physique classique, que les choses ne vont pas ainsi.

La disposition des molécules (atomes, ions) dans le cristal est géométriquement régulière, autrement dit, les molécules ne peuvent se trouver qu'en points déterminés de l'espace. En ce qui concerne le gaz, la disposition des molécules dans l'espace n'est pas soumise à de telles limitations. En outre, le volume occupé par une mole de corps en état gazeux est toujours supérieur au volume de corps en état solide. Donc, pour les états d'agrégation comparables, c'est le nombre de « cellules » pouvant être occupées par des molécules et, partant, le nombre de variantes de disposition des molécules dans les « cellules » qui doivent différer.

Il en est de même dans le cas de l'espace des phases, puisque pour le gaz et le cristal le nombre de variantes d'état possibles qui se distinguent par des caractéristiques énergétiques des particules (molécules, atomes ou ions) n'est pas le même. L'énergie du mouvement de vibration des particules dans le cristal n'est susceptible d'assumer que certaines valeurs discrètes, déterminables à l'aide des lois de la mécanique quantique; il n'existe pas de telles limitations pour le gaz — toute énergie du mouvement de translation est possible.

Ainsi, le nombre de cellules de l'espace des phases par 1 mole de corps pour l'état gazeux et l'état cristallin ne peut être le même.

Choisissez dans l'item 3-7 une réponse correcte.

3-3 3. « ΔS = 19,1 J/°K ».
La réponse n'est pas correcte.

En effet, la grandeur

$$\Delta S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 8{,}3 \cdot 2{,}3 \cdot \lg 10 = 19{,}1 \text{ J/°K}$$

en vertu de (3.15), montre la variation d'entropie du gaz lors de sa détente (cette expression n'est strictement rigoureuse que pour le gaz parfait). Cependant, on ne tient absolument pas compte du refroidissement du gaz.

Pour que la résolution soit juste, il faut comme d'habitude remplacer le processus considéré par une combinaison d'états successifs réversibles. Le passage du système au même état que celui qu'il atteindrait dans le processus réel sera le résultat final. Pour le cas considéré une telle combinaison comprendra la détente isotherme (ΔS_1 = = 19,1 J/°K) et le refroidissement isobare pour lequel la valeur ΔS_2 peut être définie à l'aide de la formule (3.20).

Il est aisé de voir que la variation de succession de déroulement de ces deux processus hypothétiques n'influence pas le résultat obtenu.

Menez le calcul de ΔS à bon terme et, après avoir confronté le résultat obtenu avec les chiffres donnés dans l'item 3-10, choisissez une réponse correcte.

3. « L'entropie diminuera ».
C'est vrai.

On ne peut juger du caractère de la variation d'entropie si l'on considère le processus évoluant dans un système non isolé. Mais on peut profiter de ce que lors de la *détente isotherme d'équilibre* (et, partant, lors de la compression isotherme d'équilibre, puisque les processus d'équilibre sont réversibles) d'une mole de *gaz parfait*, la variation d'entropie est égale à la chaleur réduite:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \tag{3.2}$$

Démontrons la validité de cette expression pour *n'importe quelle transformation isotherme d'équilibre d'un système quelconque.* A cet effet, considérons un système isolé constitué de deux parties. La première partie est formée par 1 mole de gaz parfait et la seconde, par un corps quelconque. Supposons que dans ce système se produisent simultanément la détente isotherme d'équilibre du gaz parfait et une transformation isotherme arbitraire (dans la seconde partie du système). Puisque le système est isolé, les effets thermiques de ces processus seront égaux en valeur absolue mais de signe opposé:

$$Q_{\text{arb}} = -Q_{\text{gaz parf}} \tag{3.3}$$

La variation d'entropie du système tout entier est la somme de la variation d'entropie du gaz parfait $\Delta S_{\text{gaz parf}}$ et de celle d'un corps arbitraire ΔS_{arb}, d'ailleurs cette somme doit être égale à zéro (voir équation 3.22), car le déroulement simultané de plusieurs processus d'équilibre représente également un processus d'équilibre:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz parf}} + \Delta S_{\text{arb}} = 0 \tag{3.4}$$

Le passage équilibré de chaleur n'est possible qu'à l'égalité des températures de l'émetteur de chaleur et du récepteur de chaleur, alors

$$T_{\text{gaz parf}} = T_{\text{arb}} = T \tag{3.5}$$

Remplaçant dans l'équation (3.4) la grandeur $\Delta S_{\text{gaz parf}}$ par la chaleur réduite du processus tirée de (3.2), on obtient:

$$\frac{Q_{\text{gaz parf}}}{T} + \Delta S_{\text{arb}} = 0$$

ou compte tenu de (3.3)

$$S_{\text{arb}} = \frac{Q_{\text{arb}}}{T} \tag{3.6}$$

ce qu'il fallait démontrer.

Si les processus d'équilibre considérés *ne sont pas isothermes*, on peut les diviser en stades suffisamment petits dans les limites desquels on peut considérer $T = \text{const.}$ L'équation (3.6) se traduit alors :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{3.7}$$

(l'indice « arb » est omis, mais il s'agit comme auparavant, d'un processus d'équilibre arbitraire dans un système quelconque).

Considérons maintenant le cas où le processus de la deuxième (arbitraire) partie d'un même système est *hors d'équilibre*. En vertu de l'inégalité (3.21), il convient d'écrire, au lieu de (3.4) :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz parf}} + \Delta S_{\text{arb}} > 0 \tag{3.8}$$

car le processus global sera hors d'équilibre si, au moins, l'un des phénomènes le constituant est hors d'équilibre. D'où, au lieu de l'égalité (3.6), on obtiendra :

$$\Delta S_{\text{arb}} > \frac{Q_{\text{arb}}}{T} \tag{3.9}$$

Pour la variation de température nous avons, dans le cas du processus hors d'équilibre, au lieu de l'égalité (3.7) :

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \tag{3.10}$$

Ainsi, la variation d'entropie dans la transformation réversible arbitraire est égale et dans la transformation irréversible est supérieure à la chaleur réduite de réaction.

Dans les calculs pratiques il est amené à avoir affaire aux processus plus au moins irréversibles. La relation (3.10) montre que la définition directe de la valeur numérique de ΔS est alors impossible. Pourtant, du fait que l'entropie est fonction d'état, la valeur de ΔS ne dépend pas de la voie suivant laquelle le système passe d'un état initial donné à un état final donné. Ceci permet de calculer la valeur de ΔS pour tout processus, le remplaçant par une chaîne de transformations réversibles hypothétiques intervenant entre les états assignés. Pour chacun de ces processus on peut utiliser les égalités (3.6) et (3.7).

Question de contrôle

Considérons un système constitué de corps en contact ; de plus, la température d'un corps est $T = 200$ °K et de l'autre, $T = 300$ °K. Déterminer la variation d'entropie du système si la chaleur de 6 000 J passe du deuxième

3-4 corps au premier et dans ce processus on peut négliger la variation de température des corps (leur capacité thermique est suffisamment élevée).

1. Après avoir obtenu le résultat numérique exprimé en J/°K, passez à l'item dont le numéro (sa partie droite) coïncide avec ce résultat.
2. Si les explications supplémentaires sont nécessaires, adressez-vous à l'item **3-12**.

3-5 1. «L'entropie s'accroîtra».
La réponse n'est pas correcte.

Il est évident que la matière de ce chapitre est faiblement assimilée.

Le gaz comprimable n'est pas un système isolé, car le milieu extérieur effectue un travail contre lui et comme il a été indiqué dans l'item **3-7**, reçoit du gaz une quantité appropriée de chaleur. En outre, il n'y a pas de raisons de supposer que le processus considéré se déroule spontanément. Ainsi, l'affirmation a priori que $\Delta S > 0$ s'avère erronée.

Pour la détente d'équilibre du gaz parfait (et, partant, pour la compression d'équilibre) on a obtenu l'équation (3.17) qui détermine la variation d'entropie. Il faut la mettre en jeu pour calculer ΔS en tenant compte des signes des valeurs substituées.

Il est à répéter la matière du Chapitre 3 et choisir ensuite dans l'item **3-13** une réponse correcte.

3-6 1. «ΔS = —6,5 J/°K».
La réponse n'est pas bonne.

En fait, en vertu de (3.20),

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 29{,}2 \cdot 2{,}3 \cdot \lg \frac{127+273}{27+273} = -6{,}5 \text{ J/°K}$$

fait montrer la variation d'entropie due à la variation de température (refroidissement) du gaz. Cependant, on ne tient absolument pas compte alors de l'expansion du système.

Pour que la résolution du problème soit exacte, il faut, comme d'usage, remplacer la transformation considérée par une combinaison de transformations successives réversibles dont le résultat final sera le passage du système au même état que celui qu'il atteindrait dans le processus réel. Pour le cas considéré, une telle combinaison renferme le refroidissement isobare (ΔS_1 = —6,5 J/°K) et la détente isotherme pour laquelle ΔS_2 peut être définie à l'aide de la formule (3.15):

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Il est aisé de voir que le changement de succession du déroulement de ces deux processus hypothétiques n'influence pas le résultat obtenu.

Menez le calcul de ΔS à bon terme et, après avoir confronté le résultat obtenu avec les chiffres cités dans l'item **3-10**, choisissez une réponse correcte.

1. «$w = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{v_2}{a}\right)^{N_2}$» .

C'est vrai.

Il est aisé de voir que les facteurs du deuxième membre de cette équation représentent les « probabilités thermodynamiques » d'états donnés de la première et de la deuxième partie du système:

$$w = w_1 \cdot w_2$$

La « probabilité thermodynamique » considérée ne tient compte que des états microscopiques qui diffèrent par la disposition des molécules dans l'espace physique, c.-à-d. par les valeurs de trois coordonnées spatiales. Mais ce n'est pas suffisant pour la description complète de l'état microscopique, il faut indiquer également les caractéristiques énergétiques des molécules: composantes de vitesse de leur mouvement de translation le long de chacun des axes de coordonnées, et pour les molécules polyatomiques, en outre, vitesses de mouvement de rotation et énergie des vibrations intramoléculaires. Ainsi, pour la description complète de l'état de chaque molécule, il faut indiquer n (six ou plus) paramètres et non trois. En prenant chacun de ces paramètres pour coordonnée dans l'espace imaginaire à n dimensions (on l'appelle *espace des phases*) on détermine la probabilité thermodynamique d'état d'une manière analogue à ce qu'on a fait dans le cas de l'espace tridimensionnel, c.-à-d. en partant du nombre de variantes de disposition des molécules dans les « cellules » de l'espace des phases.

Il est clair que pour la notion précisée de probabilité thermodynamique la relation $w = w_1 \cdot w_2$ restera valable, c.-à-d. que la probabilité thermodynamique d'un système complexe constitué de deux systèmes élémentaires sera déterminée par le produit des probabilités de systèmes initiaux. Une telle propriété *multiplicative* n'est pas commode pour les calculs pratiques. Les fonctions thermodynamiques mises en jeu jusqu'ici possèdent une propriété plus commode, l'*additivité*. Par exemple, l'enthalpie du système est égale à la somme des enthalpies de ses constituants.

3.2. Entropie

Comme on le sait, dans la thermodynamique, au lieu de la probabilité thermodynamique, on utilise une fonction appelée *entropie* qui est liée à la probabilité par une relation

$$S = k \cdot \ln w \qquad (3.11)$$

Cette fonction possède une additivité requise:

$$S = k \ln w = k \ln w_1 + k \ln w_2 = S_1 + S_2$$

Les calculs numériques de l'entropie à partir des probabilités thermodynamiques ne sont pas toujours accessibles du fait de l'absence de données exhaustives sur la structure atomique et moléculaire de beaucoup de corps. En outre, ces calculs sont assez fastidieux. C'est pourquoi, en pratique, l'entropie est définie souvent par une autre méthode qui n'exige pas de données exhaustives sur la structure de la matière. Cette méthode repose sur une relation déterminée entre la variation d'entropie dans un processus quelconque et la chaleur de ce processus.

Afin de préciser la relation indiquée, considérons la détente *isotherme* réversible (à T = const) d'une mole de gaz parfait du volume initial V_1 au volume final V_2. La température étant constante, les caractéristiques énergétiques des molécules restent inchangées; la différence d'état n'est conditionnée que par la variation du nombre de «cellules» élémentaires dans l'espace physique classique. Par conséquent, on peut admettre que la probabilité est proportionnelle au nombre de variantes de disposition des molécules dans les cellules:

$$w_1 = Z \frac{V_1^{N_A}}{a} \tag{3.12}$$

$$w_2 = Z \frac{V_2^{N_A}}{a} \tag{3.13}$$

où N_A est le nombre de molécules par une mole de corps (nombre d'Avogadro); Z, le facteur de proportionnalité.

L'entropie est, par définition, la fonction d'état. Donc, sa variation dans un processus donné peut être trouvée comme différence:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1}$$

ou, compte tenu des relations (3.12) et (3.13),

$$\Delta S = kN_A \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{3.14}$$

On peut aisément relier le rapport des volumes V_2/V_1 avec la chaleur de détente du gaz. En vertu du premier principe de la thermodynamique (voir équation 1.16) on a:

$$\delta Q = dU + p\,dv$$

3-7 Le système considéré représente le gaz parfait pour lequel $dU = 0$ à $T =$ const. La pression du gaz parfait peut être exprimée par V et T à l'aide de l'équation Clapeyron-Mendéléev (0.1):

$$p = \frac{RT}{V}$$

Il en résulte pour un cas donné que

$$\delta Q = RT \frac{dV}{V}$$

d'où

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.15)$$

La combinaison des équations (3.14) et (3.15) fournit:

$$\Delta S = \frac{kN_A}{R} \cdot \frac{Q}{T} \quad (3.16)$$

La valeur de la constante arbitraire k est admise telle que le produit des constantes kN_A/R soit égal à l'unité. Par conséquent, $k = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/°K, grandeur que l'on appelle *constante de Boltzmann.*

La relation cherchée entre la variation d'entropie et la chaleur de réaction prend alors sa plus simple expression:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (3.17)$$

Le rapport, qui figure dans le deuxième membre de l'égalité, entre la chaleur et la température à laquelle le système reçoit (fournit) cette chaleur est dénommé *chaleur réduite.*

Question de contrôle

Quelle entropie est-elle plus grande: l'entropie d'une mole de corps cristallin ou celle d'une mole de ses vapeurs à la même température?

1. L'entropie du corps cristallin est plus grande — 3-14
2. L'entropie des vapeurs est plus grande — 3-13
3. L'entropie des vapeurs et des cristaux est la même — 3-2

3-8 2. « L'entropie ne variera pas ».
La réponse n'est pas bonne.

Malgré que le processus considéré soit en équilibre, on ne peut affirmer que $\Delta S = 0$, car le système n'est pas isolé. Il est évident que la compression du gaz ne se fait pas spontanément mais sous l'action du milieu extérieur qui effectue d'ailleurs un travail déterminé. Comme on l'a indiqué dans l'item **3-7**, le système (gaz) dans lequel évolue la transformation isotherme d'équilibre cède au milieu extérieur une quantité de chaleur équivalente à ce travail.

Pour le processus analogue mais de sens inverse (détente du gaz parfait) on a déduit une équation (3.17) reliant la variation d'entropie à la chaleur de réaction. Il est clair que cette équation, du fait de la réversibilité des processus d'équilibre, sera valable pour le cas considéré. Le signe de la variation d'entropie ΔS est alors déterminé par le signe de la chaleur réduite.

Compte tenu de l'exposé fait plus haut, passez à l'item **3-13** et choisissez une réponse correcte.

3-9 2. « $w = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1} + \left(\frac{v_2}{a}\right)^{N_2}$ ».

La réponse n'est pas bonne.

Le nombre d'états microscopiques de chaque partie du système peut être déterminé à l'aide de l'équation (3.1). Pour la partie de volume v_1, il sera effectivement égal à

$$X_1^{N_1} = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1}$$

et pour la partie de volume v_2

$$X_2^{N_2} = \left(\frac{v_2}{a}\right)^{N_2}$$

Cependant, les états de ces deux parties du système sont mutuellement indépendants, c'est pourquoi pour chacun des états possibles de la première partie tous les états de la deuxième peuvent être réalisés. Donc,

$$w \neq X_1^{N_1} + X_2^{N_2}$$

Retournez à l'item 3-1 et choisissez une réponse correcte.

3-10 3. «La variation d'entropie $\Delta S = 10$ J/°K».
C'est vrai.

Il faut tenir compte de ce que la valeur obtenue de ΔS est positive. En vertu de (3.21), ce fait témoigne de la spontanéité du processus (pour le système isolé). On voit nettement que $\Delta S = -10$ J/°K < 0 correspondra au sens inverse du passage de la chaleur — du corps de $T = 200$ °K au corps de $T = 300$ °K. D'où on peut établir l'impossibilité de l'évolution spontanée (sans action des forces extérieures) de ce processus, ce qui s'accorde parfaitement, pour l'essentiel, avec le premier énoncé du deuxième principe de la thermodynamique (voir 3-1).

3.3. Calcul de la variation d'entropie dans certains processus concrets

Etant donné que le calcul de ΔS du processus réel se ramène à la définition de la variation d'entropie dans l'une ou plusieurs transformations réversibles, il faut concrétiser les formules de calcul pour ces dernières.

La *transition de phase d'équilibre* (voir 1-4) est un processus isotherme. C'est pourquoi la variation d'entropie du système lors du passage d'une mole de corps d'une phase à une autre peut être définie à l'aide de l'équation (3.6):

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Dans le cas des systèmes à un constituant la pression p déterminée correspond à la valeur déterminée de la température de transition de phase $T_{\text{tr. ph}}$ en état d'équilibre. Du fait que $T_{\text{tr. ph}} = \text{const}$ la pression est également constante dans le cas de ces systèmes, ce qui permet d'utiliser, au lieu de la chaleur Q, l'enthalpie (variation d'enthalpie) de transition de phase $\Delta H_{\text{tr. ph}}$ dont les valeurs font l'objet des tables physico-chimiques. De ce fait,

$$\Delta S_{\text{tr.ph}} = \frac{\Delta H_{\text{tr.ph}}}{T_{\text{tr.ph}}} \tag{3.18}$$

Le *chauffage d'équilibre* (*refroidissement*) d'un corps es un processus notoirement non isotherme, l'équation initiale est alors mise sous la forme différentielle (3.7):

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

3-10 On peut présenter le chauffage d'équilibre comme suit. Imaginons qu'il existe un nombre infini d'émetteurs de chaleur formant une suite dans laquelle la température de chaque émetteur suivant dépasse d'une façon infinitésimale celle de l'émetteur précédent. Mettons en pensée le corps chauffé en contact avec un émetteur de chaleur dont la température ne dépasse que de dT la température du corps. Ayant reçu une quantité infinitésimale de chaleur δQ à partir de cette source, le corps est chauffé jusqu'à $T + dT$. On répétera les mêmes opérations avec des émetteurs de chaleur suivants, jusqu'à ce que la température du corps varie d'une valeur initiale donnée T_1 à une valeur finale donnée T_2. La variation d'entropie dans ce processus est définie comme une somme des chaleurs réduites de tous ses stades. Evidemment, cette somme se ramène à l'intégrale:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T}$$

Lors du chauffage isobare (p = const) $\delta Q = dH = C_p\, dT$ et, par conséquent,

$$\Delta S_{(p=\text{const})} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_p d(\ln T) \qquad (3.19)$$

Si la différence entre T_1 et T_2 n'est pas trop grande, c.-à-d. pour un intervalle de températures limité, on peut dans les calculs approximatifs admettre que C_p = const. L'équation (3.19) est alors intégrée aisément:

$$\Delta S \approx C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (3.20)$$

On s'efforce d'expliquer le mode de calcul de ΔS pour les processus réels *irréversibles* en envisageant la transition de phase hors d'équilibre, la cristallisation d'une mole de liquide surfondu par exemple.

La température d'équilibre de cristallisation (fusion) est T_{fus}. En réalité, avant la précipitation des cristaux, le liquide est refroidi jusqu'à la température $T_0 < T_{fus}$. La cristallisation de toute la quantité de corps (1 mole) étant terminée, la température du système sera T_{cr} ($T_{cr} < T_{fus}$).

On peut réaliser en pensée l'évolution réversible d'un système donné de l'état initial à l'état final en trois stades successifs suivants:

1) chauffage réversible du liquide de T_0 jusqu'à la température d'équilibre de cristallisation T_{fus}

3-10 sous p = const :

$$\Delta S_1 = \int_{T_0}^{T_{fus}} (C_p)_l \, d(\ln T)$$

2) cristallisation réversible à T_{fus} = const et sous p = const :

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

3) refroidissement réversible des cristaux jusqu'à la température T_{cr} sous p = const .

$$\Delta S_3 = \int_{T_{fus}}^{T_{cr}} (C_p)_s \, d(\ln T)$$

où $(C_p)_l$ et $(C_p)_s$ sont la capacité thermique molaire du corps pris respectivement en état liquide (surfondu) et solide ; ΔH_{fus}, l'enthalpie molaire (chaleur) de fusion numériquement égale à la chaleur de cristallisation mais de signe contraire.

La variation totale d'entropie dans une série considérée des processus d'équilibre est égale à ΔS pour le processus réel :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Question de contrôle

Une mole d'oxygène se détend jusqu'à l'augmentation au décuple du volume et se refroidit simultanément de 127 à 27 °C. Déterminer la variation d'entropie, si pour cet intervalle de température $(C_p)_{O_2}$=29,2 J/(mole. °K) ≈ ≈ const ?

1. $\Delta S = -6{,}5$ J/°K 3-6
2. $\Delta S = +12{,}6$ J/°K 3-15
3. $\Delta S = +19{,}1$ J/°K 3-3

3-11 3. « Les explications supplémentaires sont nécessaires ».

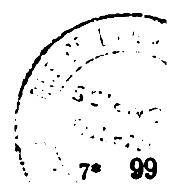
Pour relier la probabilité d'état avec les volumes, il faut trouver le nombre de «cellules» de chacune de deux parties du système:

$$X_1 = \frac{v_1}{a} \quad X_2 = \frac{v_2}{a}$$

Considérons l'un des états microscopiques de la première partie du système (volume v_1). Le nombre d'états microscopiques possibles de la seconde partie du système et, partant, celui d'états microscopiques du système tout entier seront alors égaux à $X_2^{N_2} = (v_2/a)^{N_2}$. Pour un autre état microscopique déterminé de la première partie du système le nombre d'états microscopiques du système tout entier sera également déterminé par $(v_2/a)^{N_2}$. Répétant ce raisonnement $X_1^{N_1} = (v_1/a)^{N_1}$ fois suivant le nombre de variantes d'états microscopiques possibles de la première partie, on obtiendra le nombre total d'états microsopiques possibles du système:

$$w = X_1^{N_1} \cdot X_2^{N_2} = \left(\frac{v_1}{a}\right)^{N_1} \cdot \left(\frac{v^2}{a}\right)^{N_2}$$

Passez maintenant à l'item 3-7.



3-12 2. « Les explications supplémentaires sont nécessaires ».

On peut définir la variation d'entropie d'un système constitué de deux (ou plusieurs) corps comme la somme algébrique des variations d'entropie de chaque corps isolé :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Afin de calculer la variation d'entropie d'un corps isolé, il faut, au lieu du processus réel, envisager un processus d'équilibre hypothétique qui permet de faire passer le corps à un état final donné. En admettant la variation infinitésimale de température des corps lors du passage de 6 000 J de chaleur, on simplifie la résolution du problème.

Le premier corps peut recevoir la chaleur assignée par voie réversible, s'il est en contact avec la source de chaleur dont la température ne dépasse T_1 que de façon infinitésimale. L'entropie du premier corps variera alors, en vertu de (3.6), et se traduira par

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_1} = \frac{6000}{200} = 30 \text{ J/°K}$$

D'une manière analogue on trouve aisément ΔS_2 pour le processus réversible hypothétique de refroidissement du deuxième corps.

Après avoir obtenu la valeur numérique de ΔS (J/°K), passez à l'item dont le numéro (sa partie droite) coïncide avec cette valeur.

3-13 2. « L'entropie des vapeurs est plus grande que celle des cristaux ».

C'est vrai.

Etant donné que la probabilité thermodynamique d'un état désordonné de la matière est toujours plus grande, l'entropie reliée à cette probabilité est considérée souvent comme une mesure quantitative d'état chaotique de la structure atomique et moléculaire de la matière.

Ce n'est pas par hasard qu'on a indiqué dans la question de contrôle de l'item 3-7 la quantité de matière à laquelle se rapportent des entropies comparables. L'entropie est une grandeur extensive, de telles grandeurs possèdent une additivité.

Il est intéressant à signaler une régularité générale: le produit de la grandeur intensive par variation de la grandeur extensive, qui intervient dans un processus quelconque, fournit le paramètre énergétique de ce dernier. Donc, $p\Delta v$ est le travail mécanique de détente: le produit de la tension superficielle par variation de la surface $\sigma\Delta f$ est le travail des forces superficielles; le produit du potentiel électrique par variation de la quantité d'électricité (en un point déterminé) $\varphi\Delta q$ représente le travail du courant électrique. Dans ce cas l'entropie comme une grandeur extensive ne fait pas exception à la règle, car en vertu de (3.17).

$$T\Delta S = Q$$

Ainsi, la variation d'entropie multipliée par le facteur d'intensité lui correspondant — la température — montre la quantité d'énergie reçue (ou fournie) par le système sous forme de chaleur.

L'énoncé pris pour prémisse du deuxième principe de la thermodynamique consiste à conclure que seul le passage du système à un état dont la probabilité thermodynamique est plus grande peut se produire spontanément. C'est pourquoi de tels processus s'accompagnent d'un accroissement d'entropie:

$$\Delta S > 0 \qquad (3.21)$$

Tout processus spontané doit s'arrêter lorsque la valeur maximale de la probabilité thermodynamique d'état du système et, partant, celle de l'entropie sont atteintes. L'état établi sera alors en équilibre.

On a introduit précédemment (voir 0-4) la notion sur le processus d'équilibre (réversible) — le cas hypothétique limite du passage du système d'un état à un autre, processus dans lequel le système est en équilibre tant en états

 initial et final qu'en tous les états intermédiaires. Il est évident que ceci est possible à condition que la probabilité thermodynamique d'état au cours de tout le processus ne varie pas. Ainsi, pour le processus d'équilibre

$$\Delta S = 0 \tag{3.22}$$

Les relations (3.21) et (3.22) portent un caractère général, cependant, elles ne peuvent être utilisables que pour les systèmes *isolés* (voir 0-1). En fait, tout échange du système avec le milieu extérieur soit de matière, soit d'énergie est dû aux forces extérieures; le processus ne peut être alors considéré comme spontané. Il ne peut non plus être pris pour processus d'équilibre, étant donné que la notion sur l'équilibre implique l'invariance du milieu extérieur.

Question de contrôle

Comment variera l'entropie d'une mole de gaz parfait lors de la compression isotherme d'équilibre (le même processus que celui considéré dans l'item 3-7 mais de sens opposé)?

1. L'entropie s'accroîtra 3-5
2. L'entropie ne variera pas 3-8
3. L'entropie diminuera 3-4

3-14 1. «L'entropie du corps cristallin est supérieure à celle de ses vapeurs».

C'est faux!

L'entropie doit être plus élevée pour un état du corps dont la probabilité thermodynamique est plus grande, c.-à-d. pour un état qui peut être réalisé par un nombre important d'états microscopiques. Afin de démontrer que la réponse choisie n'est pas bonne, on se bornera à la notion simplifiée (plus concrète) sur la probabilité thermodynamique comme un nombre de variantes de disposition des molécules dans l'espace physique classique.

Dans le cristal les molécules (atomes, ions) sont disposées de façon géométriquement ordonnée, autrement dit, elles ne peuvent être localisées qu'en certains points de l'espace. Pour le gaz il n'existe pas de telles limitations. En outre, le volume occupé par une mole de gaz est toujours supérieur à celui occupé par une même quantité de solide. Naturellement, le nombre de «cellules» pouvant être occupées par les molécules et le nombre de variantes de leur disposition dans ces «cellules» pour le gaz ne peuvent être inférieurs à ceux pour le cristal.

A l'aide de l'étude plus rigoureuse, tenant compte de l'espace des phases, on peut en venir à la même conclusion, puisque l'énergie (de mouvement oscillatoire) des particules d'un cristal n'est susceptible d'assumer que certaines valeurs conditionnées par les lois de la mécanique quantique, tandis que l'énergie (de mouvement de translation) des molécules de gaz n'est aucunement limitée. Choisissez dans l'item 3-7 une réponse correcte.

3-15 2. « $S = 12{,}6$ J/°K ».
C'est correct.

Passez au Chapitre 4 (à la page suivante).

4-1 CHAPITRE 4

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

4.1. Critères de la spontanéité des processus dans les systèmes isolés

L'entropie est un critère sûr pour juger de la spontanéité (et de l'équilibre) des processus pour les systèmes isolés. Cependant, en pratique on est amené le plus souvent à avoir affaire aux systèmes qui échangent de matière avec l'extérieur, reçoivent ou cèdent de la chaleur et du travail, c.-à-d. aux systèmes qui ne sont pas isolés. A vrai dire, on peut élargir le cadre des corps considérés en introduisant dans le système une partie du milieu extérieur dans des limites de laquelle se produit un échange de matière et d'énergie. Ceci permettra de passer du système non isolé au système isolé et d'utiliser l'entropie en tant que critère. Cependant, le problème se compliquera considérablement du fait qu'il exigera des données suffisamment détaillées non seulement sur l'objet étudié, mais aussi sur le milieu extérieur.

On peut ne se borner qu'à l'étude de l'objet lui-même (système non isolé) en utilisant, au lieu de l'entropie, un autre critère, encore plus sûr, de la spontanéité des processus — le *travail du processus*. En fait, si le processus qui nous intéresse ne peut se produire qu'à condition qu'un certain travail soit réalisé par le milieu extérieur contre le système, ce processus ne sera notoirement pas spontané. Par contre, si le processus est spontané, le système lui-même est susceptible d'effectuer un travail. Dans le cas limite où le travail réalisé au cours du processus par le système (ou contre le système) est infinitésimal, le sens du processus peut être inversé par une action aussi infinitésimale sur le système. Ceci correspond aux idées de processus réversible et, donc, équilibré (voir 0-4).

Ainsi, la condition de spontanéité du processus est:

$$A > 0 \tag{4.1}$$

et celle d'équilibre du système est:

$$A = 0 \tag{4.2}$$

4-1 *Question de contrôle*

Quel travail utilise-t-on en tant que critère de l'équilibre et de la spontanéité du processus?

1. Travail de détente maximal 4-10
2. Travail de détente réel 4-12
3. Travail total réel 4-5
4. Travail total maximal 4-8

(Les formes de travail ont été décrites dans l'item 0-7 .

4-2 1. « L'entropie du système ne peut être diminuée du fait que la réaction chimique s'y déroule ».

Probablement que vous avez choisi cette réponse en se basant sur l'affirmation selon laquelle seuls les processus au cours desquels l'entropie du système s'accroît peuvent intervenir spontanément. Cependant, comme il a été indiqué dans l'item 3-13, cette condition n'est respectée que pour le système isolé.

En même temps, il est impossible de réaliser le processus considéré — réaction chimique — dans le système isolé sous p = const et à T = const, car toute réaction s'accompagne d'un dégagament ou d'une absorption de chaleur qui doit être fournie (ou reçue) par le milieu extérieur pour assurer les conditions isothermes. En outre, afin d'obtenir la constance de pression, on est amené à modifier le volume du système, par exemple, dans le cas où le nombre de moles de produits gazeux varie au cours de la réaction. Ainsi, il s'agit d'un système qui ne peut notoirement être isolé, il n'y a donc pas de fortes raisons d'affirmer que l'entropie du système dans le processus spontané doit s'accroître.

La diminution du potentiel isobare isotherme, grandeur liée à l'entropie par l'équation (4.25), est la condition de spontanéité du processus dans le système non isolé à T = const et sous p = const (voir 4-8). C'est à l'aide de cette équation qu'il faut chercher la réponse à la question posée.

Passez à l'item 4-8 et choisissez une réponse correcte.

4-3 2. «Le potentiel chimique μ_A est plus grand pour la phase dans laquelle la quantité de corps A est plus importante».

La réponse n'est pas correcte.

Le potentiel chimique est par définition une grandeur spécifique. On le voit clairement en envisageant son unité de mesure — J/mole, c'est pourquoi il faut le considérer comme une grandeur intensive. Ainsi, on ne peut lier le potentiel chimique à la quantité de corps contenue dans le système ou dans ses parties distinctes.

La réponse que vous avez choisie ne sera pas bonne dans le cas général, même si on modifie son énoncé: si au lieu de la teneur (quantité) en corps A il s'agira de la *concentration* de ce corps dans une phase donnée. C'est ainsi que la relation entre le potentiel chimique et la concentration d'un corps quelconque peut sensiblement varier sous l'action d'autres corps présents dans une phase donnée. C'est pourquoi le rapport des concentrations en corps A dans deux phases ne détermine pas celui de ses potentiels chimiques dans ces phases.

La réponse juste peut être trouvée en partant des raisonnements suivants. L'équilibre des phases considérées est dynamique, c.-à-d. que l'échange de corps A entre les phases n'est pas exclu. Supposons, pour la concrétisation, un système dans les conditions extérieures à T = const et sous p = const. Précisons comment variera le potentiel isobare isotherme du système lors du passage d'une petite quantité (dn moles) de corps A de la phase I à la phase II. La variation du potentiel isobare de la première phase se traduira par

$$dG^{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}\,(-dn)$$

il en est de même pour la deuxième phase:

$$dG^{\mathrm{II}} = \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II}}\,dn$$

et, enfin, pour le système tout entier:

$$dG = dG^{\mathrm{I}} + dG^{\mathrm{II}} = -\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}\,dn + \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II}}\,dn \qquad (4.3)$$

Afin de préciser le rapport entre $\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}$ et $\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II}}$ dans les phases d'équilibre, il faut dans l'équation (4.3) obtenue tenir compte de la condition d'équilibre des systèmes à T = const et sous p = const (voir 4-8). D'une manière analogue on peut trouver le rapport entre $\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{I}}$ et $\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{II}}$ pour le cas où T = const et p = const ne considérant que les potentiels isochores isothermes de chaque phase et du système tout entier.

Après cela choisissez dans l'item 4-11 une réponse correcte.

2. « L'entropie du système peut diminuer du fait de la réaction exothermique s'y déroulant spontanément». C'est correct (à condition que $|\Delta H| > |T\,\Delta S|$.

4.2. Potentiels thermodynamiques en tant que fonctions caractéristiques

Dans la thermodynamique on appelle fonction *caractéristique* une fonction d'état qui, associée à ses dérivées par rapport aux variables correspondantes, permet d'exprimer explicitement toutes les propriétés thermodynamiques.

Ce sont les potentiels thermodynamiques considérés plus haut qui représentent de telles fonctions. La relation qui existe entre ces potentiels et d'autres propriétés du système, en particulier les propriétés mesurables directement, permet de trouver assez aisément des valeurs numériques des potentiels. Ceci donne, à son tour, la possibilité de les utiliser largement pour les calculs thermodynamiques divers.

A titre d'exemple, considérons le potentiel isobare isotherme G le plus utilisé. En tant que variables indépendantes il convient d'envisager alors la température T et la pression p, les grandeurs déterminant les conditions de déroulement du processus à T=const et sous p = = const. D'après la définition de (4.28)

$$G = U - TS + pv \tag{4.4}$$

La différentielle totale de cette équation est égale à

$$dG = dU - T\,dS - S\,dT + p\,dv + v\,dp \tag{4.5}$$

De la formulation mathématique combinée du premier et du deuxième principe de la thermodynamique (voir l'équation 4.21) il vient:

$$T\,dS = dU + p\,dv + \delta A' \tag{4.6}$$

Etant donné que nous précisons la relation entre les propriétés d'un corps déterminé, il faut exclure de notre étude les processus liés à la variation de la nature chimique du système. C'est pourquoi le travail utile sera exclu de l'équation (4.6) qui se traduira alors par

$$T\,dS = dU + v\,dp \tag{4.7}$$

Après avoir comparé les égalités (4.5) et (4.7), on obtiendra:

$$dG = -S\,dT + v\,dp \tag{4.8}$$

4-4 Si l'on confronte maintenant cette équation avec l'écriture formelle de la différentielle totale de la fonction de deux variables $G = f(T, p)$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \qquad (4.9)$$

on obtiendra alors la valeur des dérivées partielles du potentiel isobare par rapport à la température et à la pression:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad (4.10)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v \qquad (4.11)$$

D'après l'égalité (4.10), le potentiel G diminue toujours avec l'élévation de température (car toujours $S > 0$) et s'accroît avec l'augmentation de pression.

On peut lier au potentiel isobare et à ses dérivées d'autres caractéristiques quelconques du système, en particulier U, H, F, C_p, etc.

$$U = G + TS - pv = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (4.12)$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (4.13)$$

$$F = G - pv = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (4.14)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial (G+TS)}{\partial T}\right]_p =$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p \qquad (4.15)$$

Les relations (4.10)-(4.15) sont applicables tant au calcul du potentiel isobare à partir des propriétés connues du système qu'à la résolution du problème inverse — la détermination des propriétés à partir des valeurs connues du potentiel.

Question de contrôle

Comment variera le potentiel isochore isotherme du système lors de l'augmentation isotherme de son volume?

1. Diminue 4-11
2. Reste constant 4-27
3. S'accroît 4-15

4-5 3. «Travail total réel».
La réponse n'est pas correcte.

Le travail *réel* ne peut servir de caractéristique de l'«aptitude au travail» du système dans un processus donné, puisqu'il obéit aux conditions de réalisation de ce processus. Par exemple, la combustion élémentaire de l'hydrogène ne donnera aucun travail réel. Si cette réaction s'effectue dans un élément combustible oxyhydrogéné, le travail obtenu peut être réel (sous forme de travail de courant électrique). Le travail effectué dépendra des conditions et du régime de fonctionnement de l'élément, dans le cas limite il sera égal au travail utile de la réaction A'.

Il en est de même pour le deuxième composant du travail total, le travail de détente. Cela est aisé à voir, par exemple, à l'étude de la détente du gaz sous vide, quand le travail de détente virtuel ne s'effectue aucunement, mais le processus ne cesse d'être spontané (voir la question de contrôle de l'item 0-7).

Retournez à l'item 4-1 et choisissez une autre réponse.

4-6 3. «L'entropie du système peut diminuer du fait de la réaction *endothermique* s'y déroulant spontanément».
La réponse n'est pas correcte.

La condition de spontanéité du processus (réaction chimique) à T = const et sous p = const est la diminution au cours de ce processus du potentiel isobare isotherme du système:

$$\Delta G < 0$$

Le potentiel G est lié à l'entropie par l'équation (4.28):

$$G = H - TS$$

La relation entre la variation du potentiel isobare et celle de l'entropie est de la forme (compte tenu de ce que T=const):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Au cours de la réaction endothermique l'enthalpie du système s'accroît, c.-à-d. que $\Delta H > 0$. Aussi la condition de spontanéité n'est-elle remplie qu'à $T\Delta S > 0$. Etant donné que la température absolue ne peut avoir des valeurs négatives, on obtient $\Delta S > 0$. L'entropie ne diminue pas mais s'accroît!

Choisissez dans l'item 4-8 une réponse correcte.

4-7 3. «$G = (n_1 + n_2) [G(T) + RT \ln p]$».
La réponse n'est pas bonne.

Bien que la formule choisie soit de la forme juste, elle ne correspond pas au problème posé. Cette formule est valable, par exemple, pour définir le potentiel isobare total de deux portions du gaz parfait (à nombre de moles n_1 et n_2) dont la température et la pression sont les mêmes, mais dans lesquelles ce gaz est indiscernable.

Lors de l'étude des réactions chimiques qui se déroulent entre les gaz dont les pressions sont faibles et les températures sont suffisamment élevées, on est amené souvent à considérer approximativement chacun de ces gaz comme parfait. Mais les gaz peuvent différer par un grand nombre de propriétés, en premier lieu par la capacité thermique à laquelle obéit l'enthalpie de même que le potentiel isobare et, partant, le potentiel chimique [plutôt son constituant $\mu_i(T)$]. L'étude d'un tel mélange de gaz parfaits *discernables* en tant que modèle simplifié des mélanges gazeux réels a un grand intérêt pratique.

Passez à l'item **4-13** et choisissez une réponse correcte.

4-8 4. «Travail total maximal».
C'est correct.

La possibilité d'obtenir un travail dont la caractéristique quantitative est assurée par le travail maximal doit servir de critère de la spontanéité. Dans le cas général, il convient de tenir compte tant du travail de détente maximal que du travail utile maximal.

Pour une portion infiniment petite du processus la condition de spontanéité, considérée précédemment, peut être mise sous la forme:

$$\delta A = \delta A_p + \delta A' = p\,dv + \delta A' > 0 \qquad (4.16)$$

et celle d'équilibre:

$$\delta A = p\,dv + \delta A' = 0 \qquad (4.17)$$

Le mode commode de calcul du travail est la mise en jeu des *potentiels thermodynamiques* Π, fonctions d'état spéciales qui caractérisent l'aptitude au travail du système:

$$A = \Pi_2 - \Pi_1 = \Delta\Pi \qquad (4.18)$$

Toutes les autres conditions étant égales, le travail qu'on peut obtenir dans un processus donné est proportionnel à la quantité de corps y participant. Donc, le potentiel du système Π doit être une grandeur extensive. A la mise au point des tables et lors du calcul des processus, les potentiels sont rapportés à une quantité déterminée de corps, à une mole dans la règle.

Si le potentiel molaire est désigné par Π_m, l'équation (4.3) établie pour le processus dans lequel interviennent n moles de corps sera de la forme:

$$A = n(\Pi_m)_2 - n(\Pi_m)_1 = n\Delta\Pi_m \qquad (4.19)$$

Cette forme généralisée de calcul du travail correspond parfaitement aux modes de son calcul utilisables dans plusieurs cas concrets. Par exemple, le travail électrique

$$A_{él} = q\Delta E$$

où q est la quantité d'électricité transportée par les charges participant au processus; ΔE, la différence des potentiels électriques agissant sur les charges à la fin et au début du circuit électrique.

Il n'existe pas de potentiel thermodynamique unique à l'aide duquel on pourrait définir le travail maximal du processus sous toutes conditions. On utilise généralement un système de potentiels dont chacun correspond à des

conditions rigoureusement déterminées. Considérons ci-après le mode de déduction de ces potentiels.

L'expression la plus générale pour définir le travail maximal est fondée sur l'équation du premier principe de la thermodynamique (voir l'équation 1.14):

$$\delta A = \delta A' + p\,dv = \delta Q - dU \tag{4.20}$$

C'est dans le processus d'équilibre seulement que le travail maximal peut être obtenu ; en utilisant le deuxième principe de la thermodynamique on a établi pour ce processus l'équation (3.7):

$$\delta Q = T\,ds$$

Après l'avoir substitué dans (4.20) on obtient:

$$\delta A = \delta A' + p\,dv = T\,dS - dU \tag{4.21}$$

Cette équation représente l'*énoncé mathématique unifié du premier et du deuxième principe de la thermodynamique.*

A l'aide de l'équation (4.21) on trouve les fonctions d'état (les potentiels thermodynamiques) dont la variation est égale au travail du processus réalisé, lorsque les conditions déterminées sont respectées:

$$1)\ \underline{\underline{S = \text{const}}}\ (dS = 0)$$

Alors

$$\delta A = -dU$$

ou

$$A = -\Delta U$$

c.-à-d. que le travail *total* est égal à la diminution d'énergie interne.

En réduisant le cadre des processus considérés à une condition supplémentaire:

$$\text{a)}\ \underline{v = \text{const}}\ (dv = 0)$$

on obtiendra:

$$\delta A = \delta A' = -dU$$

ou

$$A' = -\Delta U \tag{4.22}$$

c.-à-d. que la diminution d'énergie interne conditionne la valeur du travail *utile.* Ce dernier a un intérêt extrêmement important lors des calculs des réactions chimiques, des transitions de phase et d'autres phénomènes physicochimiques.

Ainsi, l'énergie interne U à $S=\text{const}$ et $v=\text{const}$ est la fonction d'état cherchée permettant de déterminer le travail en conformité avec l'équation (4.22). On l'appelle parfois *potentiel isochore isentropique*.

Si l'on admet comme condition supplémentaire

b) $\underline{p=\text{const}}$

on obtiendra, compte tenu de l'égalité (1.17):

$$\delta A' = -dU - p\,dv = -d(U+pv) = -dH$$

ou

$$A' = -\Delta H \qquad (4.23)$$

D'où il vient que l'enthalpie peut être considérée comme *potentiel isobare isentropique*.

Il est difficile de réaliser pratiquement la condition $S=$ $=\text{const}$ du fait qu'il n'existe pas de dispositifs susceptibles de maintenir la constance d'entropie du système au cours des processus. La deuxième condition a un intérêt pratique beaucoup plus important.

2) $\underline{\underline{T=\text{const}}}\,(dT=0)$

Le travail *total* de la transformation isotherme peut se traduire par

$$\delta A = T\,dS - dU = -d(U-TS) = -dF$$

ou

$$A = -\Delta F \qquad (4.24)$$

où F est une nouvelle fonction d'état déterminable à l'aide de la relation suivante:

$$F = U - TS \qquad (4.25)$$

Si l'on se donne une condition supplémentaire

a) $\underline{v=\text{const}}$

la variation de F sera égale au travail utile:

$$\delta A' = \delta A = -dF$$
$$A' = -\Delta F \qquad (4.26)$$

La fonction F est souvent dénommée *potentiel isochore isotherme* (on emploie d'autres appellations de cette fonction: énergie libre, énergie ou potentiel de Helmholtz, énergie libre à volume constant).

Si l'on admet comme condition supplémentaire

b) $\underline{p=\text{const}}$

4-8 le travail total se traduira par

$$\delta A' = T\,dS - dU - p\,dv = -d\,(U - TS + pv)$$

ou

$$\delta A' = -d\,(F + pv) = -dG \qquad (4.27)$$

où G est une nouvelle fonction d'état :

$$G = F + pv = U - TS + pv = H - TS \qquad (4.28)$$

Cette fonction porte souvent le nom de ***potentiel isobare isotherme*** (on emploie d'autres appellations de cette fonction : enthalpie libre, énergie de Gibbs, énergie libre à pression constante).

A l'aide des potentiels thermodynamiques considérés, on peut énoncer les conditions d'équilibre et de spontanéité des processus divers.

Type de processus	Conditions	
	d'équilibre ($\delta A' = 0$)	de spontanéité ($\delta A' > 0$)
$S = \text{const}$; $v = \text{const}$	$dU = 0$	$dU < 0$
$S = \text{const}$; $p = \text{const}$	$dH = 0$	$dH < 0$
$T = \text{const}$; $v = \text{const}$	$dF = 0$	$dF < 0$
$T = \text{const}$; $p = \text{const}$	$dG = 0$	$dG < 0$

Question de contrôle

Est-ce que l'entropie du système peut-elle décroître à la suite de la réaction chimique spontanée (à $T = \text{const}$ et sous $p = \text{const}$) qui se déroule dans le système ?

1. L'entropie ne peut décroître 4-2
2. L'entropie peut diminuer si la réaction est exothermique 4-4
3. L'entropie peut diminuer si la réaction est endothermique 4-6
4. L'entropie peut décroître (indépendamment du type de réaction) 4-13

4-9 1. « Il n'existe pas de rapport déterminé entre μ_A^I et μ_A^{II} ».

La réponse n'est pas correcte.

Afin d'aboutir de manière logique à une réponse juste, on doit envisager que tout équilibre thermodynamique porte le caractère dynamique. En ce qui concerne le cas considéré, ceci signifie qu'un échange de corps A s'effectue continuellement entre deux phases d'équilibre, cependant sa répartition dans les phases I et II reste en moyenne (suivant le temps) invariable. Ainsi, bien qu'il existe l'équilibre, la possibilité de passage de certaine quantité de corps d'une phase à une autre n'est pas exclue.

Pour fixer les idées, considérons un système à T=const et sous p=const. Le passage de dn moles de corps A de la phase I à la phase II fait varier les potentiels isobares isothermes de ces phases respectivement:

$$dG^I = \mu_A^I \cdot (-dn) \quad (dG^I < 0) \tag{4.29}$$

$$dG^{II} = \mu_A^{II} \cdot dn \quad (dG^{II} > 0) \tag{4.30}$$

La variation totale du potentiel isobare du système est définie par la somme suivante:

$$dG = dG^I + dG^{II} \tag{4.31}$$

En tenant compte de la condition d'équilibre des systèmes à T=const et sous p=const (voir 4-8), on peut aisément trouver à l'aide des équations (4.29)-(4.31) le rapport réel entre les potentiels chimiques μ_A^I et μ_A^{II} dans les phases en équilibre.

D'une manière analogue on obtient la relation recherchée pour T=const et v=const mais en prenant en considération la variation du potentiel isochore isotherme.

Les opérations terminées, choisissez dans l'item 4-11 une réponse correcte.

4-10 1. « Le travail de détente maximal».
La réponse n'est pas précise.

C'est juste que le travail *maximal* est le critère de l'équilibre et de la spontanéité des processus dans les systèmes non isolés. Cependant si l'on ne tient compte que du travail de détente, on diminue par là même le nombre de processus pour lesquels ce critère est valable. En fait, considérons, par exemple, la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \text{ (vapeur)}$$

qui se déroule sous $p=$const et à $T=$const. Au cours de la réaction le nombre de moles de gaz dans le système décroît. Donc, sous $p=$const et à $T=$const le volume du système doit également diminuer, le travail de détente étant négatif $A_d < 0$. Toutefois, il est bien connu que ce processus (combustion de l'hydrogène dans l'oxygène) est spontané.

Une telle contradiction provient de ce qu'ici on ne prend pas en considération le travail utile de la réaction chimique A', que l'on peut obtenir, par exemple, sous forme de travail du courant électrique en conduisant cette réaction dans la pile galvanique (élément combustible oxyhydrogéné). Pour le processus considéré $A' > 0$, de plus $|A_d| < A'$.

Retournez maintenant à l'item 4-1 et choisissez une réponse juste.

4-11 1. «Dans le cas de la détente isotherme du système son potentiel isochore isotherme diminue».

C'est correct.

En fait,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -p \qquad (4.32)$$

mais la pression p a toujours une valeur positive, donc

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T < 0$$

4.3. Potentiel chimique

On a considéré précédemment la relation mutuelle entre les potentiels thermodynamiques (en particulier, le potentiel isobare) et les paramètres d'état tels que la température et la pression. Cela suffit pour calculer le potentiel d'un système homogène renfermant un seul corps individuel. Si le système contient à la fois plusieurs constituants, la composition du système doit être également introduite dans le nombre de paramètres d'état fondamentaux. Sous la forme la plus simple la composition peut être donnée* par le nombre de moles de chacun des constituants du système. Ainsi, pour le système incluant k constituants, le potentiel isobare isotherme sera considéré comme une fonction de $(k + 2)$ variables indépendantes : température T, pression p et nombre de moles de constituants $n_1, n_2, \ldots, n_k$.

Sous la forme générale

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \ldots, n_k) \qquad (4.33)$$

On peut présenter la différentielle totale de cette fonction, compte tenu des relations (4.10), et (4.11), de la manière suivante :

$$dG = v\,dp - S\,dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\,T,\,n_2,n_3,\,\ldots,\,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1,n_3,\ldots,\,n_k} dn_2 + \ldots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_1,n_2,\ldots,\,n_{k-1}} dn_k \qquad (4.34$$

Les dérivées partielles par rapport au nombre de moles de chacun des constituants y doivent être prises en supposant que les nombres de moles de tous les autres consti-

* Les systèmes à plusieurs constituants ainsi que les modes d'expression de leur composition sont étudiés dans le Chapitre 7.

 tuants ainsi que la température et la pression restent constants.

Si l'on ne considère l'influence sur le potentiel G que des variations de composition du système dans les conditions où la pression et la température sont maintenues constantes, on peut simplifier l'équation (4.43):

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\substack{p,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}} dn_i = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, dn_i \qquad (4.53)$$

L'expression analogue peut être obtenue pour le potentiel isochore isotherme:

$$dF = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\substack{v,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}} dn_i \qquad (4.36)$$

On peut démontrer que les dérivées partielles des potentiels isochore et isobare isothermes par rapport au nombre de moles de l'un des constituants sont toujours égales

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\substack{p,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\substack{v,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}} \equiv \mu_i \qquad (4.37)$$

La grandeur μ_i est appelée *potentiel chimique du i-ième constituant*. Comme il s'ensuit de la détermination (4.37), le potentiel chimique de n'importe quel constituant montre comment s'accroît le potentiel du système lorsqu'on y ajoute une faible quantité de ce constituant, l'accroissement de potentiel est alors rapporté, par convention, à une mole de corps ajouté.

Dans le cas général chaque constituant du système à plusieurs constituants est en interaction avec tous les autres constituants; l'intensité de cette interaction dépend non seulement de la teneur en constituant donné (c.-à-d. de n_i) mais aussi de la teneur en tous les autres constituants du système. C'est pourquoi le potentiel chimique de n'importe quel constituant est fonction de la composition du système. En outre, il est influencé par les conditions d'existence du système. Ainsi,

$$\mu_i = f(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_k) \qquad (4.38)$$

Seul le cas idéalisé — pour le mélange de gaz parfaits — permet de supposer que les potentiels chimiques des constituants n'obéissent pas à leur teneur dans le système. Ceci découle de la définition proprement dite du gaz parfait (voir 0-1) — toutes interactions entre les molécules gazeuses, sont exclues sauf les collisions. Ces

4-11 dernières ne sont pas liées à la nature chimique des molécules.

Donc, pour chacun des constituants du mélange des gaz parfaits sous $p = \text{const}$ et à $T = \text{const}$ on peut écrire:

$$\mu_i = \text{const} = G_i^\circ \tag{4.39}$$

et pour le mélange dans son ensemble:

$$G = \sum_{i=1}^{k} \left(\int_0^{n_i} \mu_i \, dn_i \right) = \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i = \sum_{i=1}^{k} G_i^\circ n_i \tag{4.40}$$

c.-à-d. que l'apport de chaque constituant au potentiel isobare isotherme total du mélange est défini par un potentiel isobare isotherme molaire C_i° de ce constituant pris en état pur.

Il est essentiel de souligner que *dans le cas général* les valeurs du potentiel chimique du corps faisant partie du mélange et du potentiel isobare (ou isochore) molaire de ce même corps pris en état pur peuvent différer sensiblement.

Question de contrôle

Dans deux liquides mutuellement immiscibles (I et II) on a dissous le corps A. Démontrer s'il existe un rapport déterminé, entre les potentiels chimiques de ce corps dans les solutions I et II (μ_A^I et μ_A^{II}) dans le cas où les solutions représentent deux phases d'un système hétérogène en équilibre.

1. Le rapport n'existe pas — 4-9
2. Le rapport existe : le potentiel chimique μ_A est plus grand pour une phase qui contient plus de corps A — 4-3
3. Le rapport existe : les potentiels chimiques du corps A dans les deux phases sont les mêmes ($\mu_A^I = \mu_A^{II}$) — 4-14

4-12 2. «Travail de détente réel».
C'est faux!

Il y a deux erreurs dans la réponse.

Premièrement, le *travail réel* ne reflète pas toute l'«aptitude au travail» du système dans le cas du processus en question. On s'en est convaincu en analysant un exemple de la détente du gaz sous vide (voir question de contrôle de l'item 0-7). Autrement dit, à partir d'un même processus mais effectué de manière différente on peut obtenir les valeurs différentes du travail, de zéro à A_{max}.

Deuxièmement, ce n'est pas juste de ne tenir compte que du *travail de détente*. Il est aisé de s'en convaincre en envisageant, par exemple, la réaction chimique

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \text{ (vapeur)}$$

se déroulant sous p=const et à T=const. Etant donné que le nombre de moles de gaz et, partant, le volume du système diminuent, le travail de détente doit être négatif $A_d<0$. En même temps il est bien connu que cette réaction dans une large gamme des conditions est spontanée. Une telle contradiction provient de ce qu'ici on ne tient pas compte du travail utile de la réaction chimique A'. En pratique, on peut l'obtenir en considérant cette réaction, par exemple, dans la pile galvanique (élément combustible oxyhydrogéné).

On peut montrer que $A'<0$, de plus $|A_d|<A'$.

Compte tenu de ce qui précède, retournez à l'item 4-1 et choisissez une réponse correcte.

4-13 4. «L'entropie du système peut décroître à la suite de la réaction chimique (de tout type) s'y déroulant spontanément».

La réponse n'est pas bonne.

Mettons à profit la condition de spontanéité du processus dans un système non isolé à T et sous p constantes:

$$\Delta G < 0$$

ainsi que l'équation (4.28) qui relie le potentiel isobare isotherme à l'entropie:

$$G = H - TS$$

En vertu de cette équation, la grandeur ΔG dans un processus isotherme quelconque est définie par la variation d'enthalpie ΔH et par celle d'entropie ΔS d'un même processus:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Supposons que $\Delta H > 0$, c.-à-d. que la réaction est endothermique. Afin de respecter la condition de spontanéité, il faut d'ailleurs que $T\Delta S > 0$ ou, compte tenu de l'impossibilité des valeurs négatives de la température absolue, $\Delta S > 0$. Ainsi, la réponse choisie n'est pas bonne, au moins pour le cas des réactions endothermiques.

Il reste à préciser si le décroissement d'entropie du système est possible lorsqu'une réaction exothermique s'y déroule, et à choisir dans l'item 4-8 une réponse correcte.

4-14 3. « $\mu_A^I = \mu_A^{II}$ ».
La réponse est correcte.

Elle traduit la propriété importante du potentiel chimique: *dans toutes les phases du système en équilibre les potentiels chimiques d'un constituant donné sont les mêmes.*

4.4. Potentiel chimique du gaz parfait

Etant donné que le potentiel chimique d'un constituant faisant partie du mélange de gaz parfaits coïncide avec un potentiel isobare (ou isochore) isotherme molaire de ce corps en état pur, on s'en tiendra à préciser ce dernier potentiel.

Le potentiel isobare, d'après l'équation (4.28), est égal à

$$G = H - TS$$

On peut trouver l'enthalpie H pour le gaz parfait en utilisant l'équation (1.22):

$$H = H_0 + \int_{T_0}^{T} C_p dT \quad (4.41)$$

où H_0 est l'enthalpie du gaz à T_0; C_p, la capacité thermique molaire du gaz.

En partant de l'énoncé mathématique unifié du premier et du deuxième principe de la thermodynamique (4.21), on va déterminer l'entropie S, ayant en vue que le travail de détente est la seule forme du travail que le gaz parfait est susceptible de produire:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} \quad (4.42)$$

En vertu de la relation (1.26), on remplace dU dans le deuxième membre de l'égalité (4.42) par

$$dU = C_v\,dT \quad (4.43)$$

et on exclut de cette équation le volume molaire en utilisant alors l'équation de Mendéléev-Clapeyron:

$$V = \frac{RT}{p}$$

$$dV = R\,\frac{p\,dT - T\,dp}{p^2} = R\,\frac{dT}{p} - RT\,\frac{dp}{p^2} \quad (4.44)$$

Après ces transformations l'équation (4.42) sera de la forme:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + RT\,dT - R\,\frac{dp}{p} \quad (4.45)$$

L'intégrale de cette équation peut être présentée de la façon suivante :

$$S=S_0+\int_{T_0}^{T} C_v \frac{dT}{T}+\int_{T_0}^{T} RT\,dT-R\int_{1}^{p} \frac{dp}{p}$$

ou

$$S=S_0+\int_{T_0}^{T} C_v \frac{dT}{T}+\int_{T_0}^{T} RT\,dT-R\ln p \qquad (4.46)$$

où S_0 est la valeur de l'entropie dans des conditions déterminées : température T_0 et pression $p=1$.

Substituant les valeurs de H et S tirées des équations (4.41) et (4.46) dans l'équation initiale (4.28), on obtient :

$$G=\underbrace{H_0+\int_{T_0}^{T} C_p\,dT-TS_0-T\int_{T_0}^{T} C_v \frac{dT}{T}-T\int_{T_0}^{T} RT\,dT}_{G(T)}+RT\ln p \qquad (4.47)$$

Tous les termes qui figurent dans le deuxième membre de cette équation ne sont fonctions que de la température, sauf le dernier terme qui dépend, de plus, de la pression. Si l'on désigne la somme de cinq premiers termes par $G(T)$, l'expression obtenue sera de la forme la plus simple :

$$G=G(T)+RT\ln p$$

ou, s'il s'agit du i-ième constituant du mélange gazeux, pris en état pur :

$$G_i^{\bullet}=G_i(T)+RT\ln p \qquad (4.48)$$

En conformité avec l'égalité (4.39) l'expression pour le potentiel isobare molaire (4.48) peut être mise en jeu également en vue de déterminer le potentiel chimique. On la met alors sous la forme :

$$\mu_i=\mu_i(T)+RT\ln p_i \qquad (4.49)$$

où $\mu_i(T)$ est composante du potentiel chimique qui dépend de la température seulement et non pas de la composition du mélange ; p_i, la pression partielle du gaz envisagé dans le système.

L'équation du potentiel chimique du gaz parfait (4.49) obtenue est très largement utilisée dans l'analyse des équilibres chimiques. Elle est commode à manipuler, car elle permet d'évaluer la variation du potentiel chimique lors de la variation de la pression partielle (et, par conséquent, de la teneur) d'un gaz donné dans le système. On peut alors passer aisément de la pression partielle à la concentration c_i, qui représente le rapport du nom-

4-14 bre de moles d'un corps donné dans le système au volume du système:

$$c_i = \frac{n_i}{v} \tag{4.50}$$

A partir de l'équation d'état du gaz parfait établie pour un nombre de moles arbitraire

$$p_i v = n_i RT$$

on aura:

$$p_i = RTc_i \tag{4.51}$$

La substitution de la valeur de p_i dans l'égalité (4.51) fournira:

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT\ln(RT) + RT\ln c_i$$

ou

$$\mu_i = \mu_i'(T) + RT\ln c_i \tag{4.52}$$

où $\mu_i'(T)$ est une nouvelle fonction de la température différente de $\mu_i(T)$.

L'aspect des équations (4.49) et (4.52) peut être formellement conservé même dans le cas où les propriétés du gaz ne permettent pas de le tenir pour parfait (presque toujours c'est le cas pour des pressions élevées et des températures modérées).

On est amené alors à introduire dans l'équation (4.49), au lieu de la pression partielle réelle p_i, une certaine pression fictive de gaz f_i appelée *fugacité*, que l'on choisit de telle sorte que l'égalité $f_i v = n_i RT$ soit juste. D'une manière analogue on substitue la concentration réelle c_i dans l'équation (4.52) à la concentration fictive correspondante, *activité* a_i:

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT\ln f_i \tag{4.53}$$

$$\mu_i = \mu_i'(T) + RT\ln a_i \tag{4.54}$$

Les valeurs de f_i et de a_i sont calculées à partir des données expérimentales.

Question de contrôle

Parmi les formules citées ci-dessous choisissez une expression qui soit juste pour le potentiel isobare du mélange de deux gaz parfaits. La pression totale du système est p, la quantité de premier et de deuxième constituant est égale respectivement à n_1 et n_2 et leurs pressions partielles sont p_1 et p_2.

1. $G = RT\ln p_1 + RT\ln p_2$ — 4-18
2. $G = n_1\mu_1(T) + n_1RT\ln p_1 + n_2\mu_2(T) + n_2RT\ln p_2$ — 4-21
3. $G = (n_1 + n_2)[G(T) + RT\ln p]$ — 4-7

4-15 3. «Dans le cas de la détente isotherme du système son potentiel isochore isotherme s'accroît».

C'est faux.

Pour que la réponse soit bonne, il faut trouver la valeur de la dérivée $(\partial F/\partial v)_T$.

On peut le faire de la même façon que dans l'item 4-4. La définition du potentiel (dans ce cas du potentiel isochore isotherme) doit servir d'expression de départ

$$F = U - TS$$

d'où

$$dF = dU - T\,dS - S\,dT$$

Après avoir confronté cette dernière avec l'équation (4.7), on obtient l'égalité

$$dF = -S\,dT - p\,dv$$

à l'aide de laquelle on trouve aisément les valeurs de $(\partial F/\partial T)_v$ et de la dérivée $(\partial F/\partial v)_T$ qui nous intéresse.

Il est essentiel de souligner que l'examen du potentiel *isochore* ne peut donner lieu à l'exclusion de l'équation (4.7)

$$T\,dS = dU + p\,dv$$

du dernier terme en tant que renfermant le facteur dv. L'équation (4.7) a un caractère beaucoup plus général [par définition, c'est le même énoncé unifié du premier et du deuxième principe de la thermodynamique que l'équation (4.6)]; elle permet de considérer le passage des processus isochores intervenant pour une valeur du volume v_1 aux processus analogues mais qui évoluent pour une autre valeur du volume: $v_1 + dv$ ou v_2.

Menez à bon terme l'analyse de la valeur de $(\partial F/\partial v)_T$ et, en conformité avec les résultats obtenus, choisissez dans l'item 4-4 une réponse correcte.

4-16 3. «Les explications supplémentaires sont nécessaires».

Le second membre des équations (4.58) et (4.59) est présenté de façon tout à fait identique. Cependant, la première de ces équations se rapporte au processus de réchauffement (de refroidissement) du corps de T_1 à T_2 *sous pression constante*, tandis que la deuxième équation est relative au processus analogue mais qui intervient *à volume constant*.

L'égalité des premiers membres de ces équations (voir question de contrôle) signifie que la variation du potentiel G d'un certain corps lors de son chauffage isobare (refroidissement) équivaut à la variation du potentiel F dans le processus isochore qui se déroule dans l'intervalle des mêmes températures.

Afin de se convaincre que cette constatation est juste, il faut vérifier si la ressemblance apparente des deuxièmes membres des équations (4.58) et (4.59) signifie réellement leur égalité. La question se ramène en fait à la confrontation des variations d'entropie (comme fonction de la température) ayant lieu dans les processus isobare et isochore.

Faites une telle confrontation et choisissez dans l'item **4-21** une réponse correcte.

2. « $\Delta F = -55{,}5p\ (V_2 - V_1)$ ».
La réponse est bonne.

Examinons maintenant les modes de calcul de la variation des potentiels G et F dans les processus *irréversibles* réels. Dans tous les cas ces calculs sont fondés sur ce que les potentiels isobare et isochore isothermes sont des fonctions d'état. La loi de Hess (voir 2-1) est donc valable pour ΔG et ΔF.

Le calcul se réduit à remplacer en pensée le processus réel par une série de transformations successives réversibles, à définir la variation du potentiel dans chacune de ces transformations et à faire la somme des valeurs obtenues de ΔG et de ΔF.

Le calcul de ΔG peut se ramener aussi à définir les variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS correspondant au passage d'un état initial donné à un état final donné. En fait, en vertu de (4.28) la variation du potentiel isobare isotherme est égale à

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (4.55)$$

On peut calculer la variation du potentiel isochore à partir des variations d'énergie interne et d'entropie à l'aide de l'équation (4.25):

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \qquad (4.56)$$

Si les températures des états initial et final diffèrent, les équations (4.55) et (4.56) seront prises sous la forme différentielle, ce qui rend ce mode de calcul moins commode.

Exemple. A $t = -5$ °C la pression d'équilibre de la vapeur saturée au-dessus du benzène solide est égale à $2{,}28 \cdot 10^3$ et au-dessus du benzène surfondu (liquide), à $2{,}64 \cdot 10^3$ Pa. Il est à trouver la variation du potentiel isobare au cours du durcissement d'une mole de benzène surfondu à cette température tout en considérant la vapeur de benzène comme un gaz parfait.

Vu qu'il existe une distinction entre la pression de vapeur en état initial (benzène liquide) et celle en état final (benzène solide), la transition de phase envisagée est irréversible. Remplaçons cette transition en pensée par une série de transformations réversibles:

a) vaporisation réversible du benzène liquide sous $p = 2{,}64 \cdot 10^3$ Pa et à $T = 273 - 5 = 268$ °K;

b) baisse réversible de la pression de vapeur de $2{,}64 \cdot 10^3$ à $2{,}28 \cdot 10^3$ Pa (détente) à $T = 268$ °K;

c) condensation réversible de la vapeur en phase solide sous $p = 2{,}28 \cdot 10^3$ Pa et à $T = 268$ °K.

4-17 La variation totale du potentiel isobare est a égale à

$$\Delta G = \Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_c$$

Pour les transitions de phase réversibles *a* et *b* qui interviennent sous p = const et à T = const, la variation du potentiel isobare est nulle: $\Delta G_a = 0$ et $\Delta G_c = 0$.

La variation du potentiel isobare lors de la détente isotherme (*b*) peut être établie à partir de l'équation (4.64):

$$\Delta G = \Delta G_b = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8{,}314 \cdot 268 \cdot 2{,}303 \lg \frac{2{,}28 \cdot 10^3}{2{,}64 \cdot 10^3}$$

$$\Delta G = -328 \text{ J/mole}$$

Le signe de la valeur obtenue mérite une attention particulière: si $\Delta G < 0$, le processus considéré est susceptible d'évoluer spontanément.

Question de contrôle

On sait qu'il existe deux modifications cristallines du soufre: orthorhombique et monoclinique. A 25 °C l'entropie du soufre orthorhombique est égale à 31,9 et celle du soufre monoclinique, à 32,6 J/(mole·°K). Les chaleurs de combustion sont respectivement égales à

$$(\overline{Q}_p^{\text{comb}})_{\text{orth}} = 277 \quad \text{et} \quad (\overline{Q}_p^{\text{comb}})_{\text{mon}} = 278 \text{ kJ/mole}$$

Quelle modification cristalline est stable à cette température? (On peut négliger la distinction qui existe entre les pressions de vapeur des modifications du soufre.)

1. Modification orthorhombique 4-24
2. Modification monoclinique 4-26
3. Toutes les deux modifications 4-29

4-18 1. « $G = RT \ln p_1 + RT \ln p_2$ ».
La réponse n'est pas correcte.

Il y a deux erreurs à la fois. Evidemment vous avez insuffisamment bien compris la nature du potentiel chimique, étudiez encore une fois l'item **4-14**.

Pour que l'expression obtenue soit juste, il faut mettre en jeu l'équation (4.40) incluant les potentiels chimiques des constituants et substituer les valeurs de ces derniers tirées de l'équation (4.49).

Après avoir obtenu la formule requise, choisissez dans l'item **4-14** une réponse correcte.

4-19 2. « $\Delta G_{(p=\text{const})} = \Delta F_{(v=\text{const})}$ ».
La réponse n'est pas bonne.

Lors du chauffage isobare et isochore du corps l'entropie mise sous le signe d'intégration varie *de manière différente*. La différence sera plus nette si l'on se rappelle que sous $p = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p\, dT}{T}$$

et à $v = \text{const}$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v\, dT}{T}$$

Ainsi, la grandeur S figurant dans les équations (4.58) et (4.59) est définie par des fonctions de température diverses

pour l'équation (4.58)

$$S = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT$$

et pour l'équation (4.59)

$$S = S_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{C_v}{T}\, dT$$

En réalité, les cas où la distinction entre C_p et C_v est infime sont possibles, par exemple si l'on considère un solide. Son chauffage sous $p = \text{const}$ s'accompagne d'une variation relativement faible du volume, aussi peut-on supposer que la condition $v \approx \text{const}$ soit également observée (approximativement). Il est clair que l'égalité $C_p \approx C_v$ sera alors respectée avec une précision requise et, partant, l'égalité mentionnée dans l'énoncé. Cependant, la question exigeait une réponse plus commune qui serait juste pour le chauffage de tout corps.

Passez à l'item 4-28.

4-20 1. « Le mélange $H_2 + O_2$ à 273 °K est en équilibre stable».

C'est faux!

Une action déterminée sur le système, autrement dit son passage à un certain état nouveau, peut déclencher une réaction

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

et la composition du système variera alors. Une telle action peut être due, en particulier, au chauffage jusqu'à la température à laquelle la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène est accélérée notablement (le processus spontané déclenché est susceptible de s'auto-accélérer, ce qui conditionne son caractère explosif). Il est important de noter que le refroidissement du système jusqu'à la température initiale ne peut restituer sa composition initiale.

La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène peut se dérouler avec une grande vitesse même à des températures modérées à condition d'y faire intervenir des catalyseurs convenables. C'est à ce que se réduit en fait la « combustion électrochimique» de l'hydrogène dans les éléments combustibles oxyhydrogénés. Le déroulement spontané de cette réaction sous p = const témoigne de ce que le potentiel isobare d'une mole de H_2O est inférieur à celui d'une mole de H_2 et d'une demi-mole de O_2 pris ensemble.

Donc, malgré l'aptitude du mélange $H_2 + O_2$ à demeurer invariable pendant un temps illimité (à 273 °K), son état ne peut être considéré comme stable.

Choisissez dans l'item 4-24 une autre réponse.

4-21 2. « $G = n_1\mu_1(T) + n_1RT \ln p_1 + n_2\mu_2(T) + n_2RT \ln p_2$ ». (4.57)

C'est correct.

4.5. Modes de calcul de la variation des potentiels isobare et isochore isothermes dans certains processus concrets

Il est nécessaire d'avoir en vue que la variation du potentiel isobare isotherme ΔG, représentant le travail maximal (voir 4-8), est nulle pour tout processus réversible (d'équilibre) qui est réalisé sous p = const et à T = const, ainsi que ΔF est toujours nulle pour tout processus réversible à v = const et T = const.

La variation du potentiel isobare dans une transformation réversible sous p = const mais à T = var (chauffage ou refroidissement de T_1 à T_2) peut être trouvée à l'aide de l'équation (4.10)

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} S\,dT \tag{4.58}$$

D'une manière analogue on détermine la variation du potentiel isochore dans une transformation réversible à v = const et T = var:

$$\Delta F = -\int_{T_1}^{T_2} S\,dT \tag{4.59}$$

(on peut se convaincre en envisageant la question de contrôle de l'item 4-4 que $(\partial F/\partial T)_v = -S$).

Ainsi, pour définir la variation de G et F au cours du chauffage (refroidissement) isobare ou isochore du système, il y a lieu de connaître la relation entre la température et l'entropie pour un intervalle approprié de températures. Cette relation est habituellement calculée à l'aide d'une méthode considérée précédemment (3-10), à partir des courbes expérimentales $C_p = f(T)$ (pour la transformation isobare) ou $C_v = f(T)$ (pour la transformation isochore).

Question de contrôle

Déterminer s'il est possible, en comparant les équations (4.58) et (4.59), de conclure que lors du chauffage de tout corps dans un intervalle de températures assigné

4-21 a lieu l'égalité suivante:

$$\Delta G_{(p=\text{const})} = \Delta F_{(v=\text{const})}$$

1. L'égalité n'est pas respectée **4-28**
2. L'égalité est remplie **4-19**
3. Les explications supplémentaires sont nécessaires **4-16**

4-22 3. « $\Delta F = 0$ ».
La réponse n'est pas correcte.

D'après les données figurant dans le tableau de l'item 4-8, la variation du potentiel isochore est égale à zéro pour les processus d'équilibre dans le cas seulement où ces processus sont conduits à T = const et v = const. Quant au processus envisagé (formation de la vapeur sous p = = const), le volume du système varie considérablement du fait que le volume spécifique de la vapeur d'eau V_2 est supérieur à celui de l'eau liquide V_1. C'est pourquoi le calcul doit se fonder sur l'équation (4.65) dont le deuxième membre pour la transformation isobare envisagée peut être aisément intégré.

Passez à l'item 4-28 et choisissez une autre réponse.

4-23 3. « Le mélange $H_2 + O_2$ à 273 °K est en état instable».

La réponse n'est pas correcte.

Le mélange $H_2 + O_2$ se trouvant à la température modérée peut être soumis à des actions déterminées, à la compression par exemple. L'élimination de l'action extrérieure (restitution du volume initial) conduira à ce que le système reviendra à son état initial. L'effet sera le même si une faible quantité (mais non pas infinitésimale) de chaleur est amenée au mélange gazeux, c.-à-d. que l'on chauffe d'abord et ensuite on enlève la même quantité de chaleur. Si lors du chauffage le point d'inflammation n'est pas atteint, le mélange, après le refroidissement, reprendra la température initiale et sa composition ne variera pas.

Tout ce qui précède n'est pas caractéristique de l'état instable auquel le système ne peut revenir après une action quelconque, voire très faible.

Choisissez dans l'item 4-24 une autre réponse.

4-24 1. « Modification orthorhombique stable».
La réponse est bonne.

4.6. Classification des équilibres

Le mode, envisagé plus haut, de détermination des conditions d'équilibre et du déroulement spontané des processus suivant la variation du potentiel thermodynamique correspondant, peut être illustré, sous la forme générale, à l'aide du diagramme tel que celui représenté

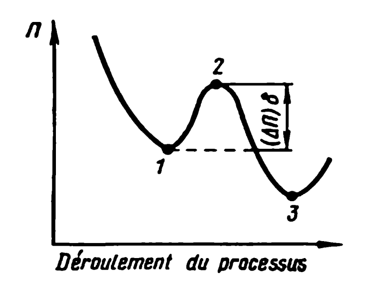


Fig. 4.1. Courbe potentielle caractérisant les types principaux des états d'équilibre

fig. 4.1. Dans ce diagramme on porte sur l'axe des abscisses le paramètre qui caractérise le chemin du processus présumé (par exemple, la quantité de produits finals si le processus envisagé est une réaction chimique) et sur l'axe des ordonnées, le potentiel Π correspondant aux conditions d'évolution du processus (par exemple, $\Pi = G$ si ces conditions sont $T = \text{const}$ et $p = \text{const}$).

D'après les données du tableau qui figure dans l'item 4-8, à l'équilibre du système correspond la condition

$$d\Pi = 0 \tag{4.60}$$

c.-à-d. qu'un extremum sur la courbe de variation du potentiel caractérise l'état d'équilibre. Dans la figure 4.1 sont représentés trois types caractéristiques de ces extremums qui peuvent être maximum (point *2*) ou minimum (points *1* et *3*) de la courbe potentielle.

Si le système est en état d'équilibre *2*, tout écart infime de cet état entraîne une diminution du potentiel. Le système ne peut revenir spontanément à cet état, car le potentiel s'accroîtrait alors. Un état d'équilibre auquel le système ne revient plus du fait des écarts infimes de cet état est appelé *équilibre instable*. Il est évident que l'indice d'instabilité sera:

$$d^2\Pi < 0 \tag{4.61}$$

4-24 L'équilibre instable est pratiquement irréalisable puisqu'il est impossible de protéger le système contre l'action perturbatrice infinitésimale.

A la différence du point *2*, les points *1* et *3* caractérisent *l'équilibre stable*: les écarts infimes de ces états entraînent une augmentation du potentiel qui diminue lors du retour à ces états. Ainsi, l'indice de stabilité de l'équilibre est:

$$d^2\Pi > 0 \qquad (4.62)$$

C'est l'équilibre stable que l'on entendra toujours par équilibre.

La stabilité des équilibres peut être très différente. Si le système dont l'état est caractérisé par le point *1*, subit une perturbation suffisamment forte, le potentiel du système, ayant passé par le maximum *2*, commence à diminuer. De plus, le retour spontané du système à l'état *1* sera impossible, car il exigera alors l'accroissement du potentiel. La différence de potentiel aux points de maximum *2* et de minimum relatif *1* représente une ***barrière de potentiel.***

Au point *3* le système a le moindre potentiel possible, c.-à-d. que ce point représente un minimum absolu et, de ce fait, l'état lui correspondant est le plus stable.

Autrement dit, le système aura la tendance à passer d'un état quelconque à l'état *3*. Cependant, comme nous l'avons vu pour le point *1*, ce passage peut être empêché dans certains cas par la barrière de potentiel, le système ne peut la franchir que grâce aux forces extérieures. Les états à partir desquels le passage à des autres états à moindre potentiel est en principe possible, bien qu'étant empêché par la barrière de potentiel, sont appelés ***métastables***. Une solution sursaturée peut servir d'exemple d'un tel état. L'introduction d'un petit cristal de corps dissout peut entraîner un passage de cette solution à un état biphasé, plus stable, quoique certaines autres actions qui ne sont pas très fortes (une *variation infime* de température par exemple) puissent ne pas perturber l'homogénéité de la solution.

Question de contrôle

En quel état d'équilibre se trouve le mélange gazeux contenant 1 mole d'hydrogène et 1 mole d'oxygène et ayant la température de 273 °K?

1. En état stable — 4-20
2. En état métastable — 4-30
3. En état instable — 4-23

4-25 4. « $\Delta F = p\,(V_2 - V_1)$ ».
C'est faux!

Il y a deux erreurs à la fois dans cette expression.

Premièrement, $\Delta F > 0$, car $V_2 > V_1$. En réalité, le potentiel isochore isotherme dans un processus donné doit diminuer. Afin de s'en convaincre, il suffit de se rappeler que le décroissement du potentiel F est égal au travail total de tout processus isotherme (voir 4-8). Dans le cas envisagé $A' = 0$ (aucune modification chimique dans le système ne se produit), aussi le travail total coïncide-t-il avec le travail de détente:

$$-\Delta F = A = A' + p\,\Delta V = p\,(V_2 - V_1)$$

Etant donné que le travail de détente est positif ($V_2 > V_1$), $\Delta F < 0$ doit avoir lieu. On pourrait obtenir un tel résultat d'une manière formelle en se servant de l'équation (4.66).

Deuxièmement, on doit avoir en vue qu'un système donné contient 1 kg d'eau, tandis que les valeurs utilisées V_1 et V_2 se rapportent à une mole.

Passez à l'item 4-28 et choisissez une autre réponse.

4-26 2. « Modification monoclinique stable ».
La réponse n'est pas correcte.

Compte tenu de la restriction faite précédemment, lors du passage $S_{\text{orth}} \rightarrow S_{\text{mon}}$ on peut admettre que p = const. C'est pourquoi la modification monoclinique sera stable si, lors de ce passage, le potentiel isobare isotherme diminue, c.-à-d. que

$$\Delta G < 0$$

On peut calculer la valeur réelle de ΔG à partir de la formule (4.55):

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

Pour définir la variation d'enthalpie ΔH, il faut mettre en jeu les chaleurs de combustion, citées dans l'énoncé, tout en attirant l'attention sur ce que les signes de ces valeurs sont les mêmes que ceux utilisés dans la thermochimie (voir 2-4). Pour éviter une confusion ayant trait au signe de la valeur cherchée de ΔH, il est utile de se servir du schéma de sa détermination représenté fig. 4.2.

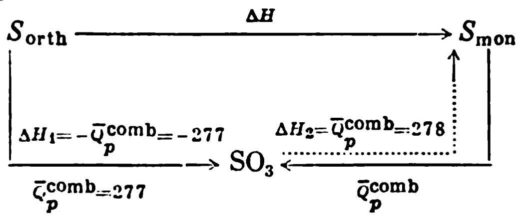


Fig. 4.2. Schéma de calcul de ΔH pour la transformation du soufre orthorhombique en monoclinique à partir des chaleurs de combustion de ces modifications

On voit de ce schéma que $\Delta H = -277 + 278 = +1$ kJ/mole = 1000 J/mole.

Ayant fait le calcul, choisissez dans l'item 4-17 une réponse correcte.

4-27 2. « Lors de la détente isotherme du système son potentiel isochore isotherme reste constant ».

C'est faux!

Le potentiel isochore isotherme est, par définition, attaché à l'entropie:

$$F = U - TS$$

Comme nous l'avons vu précédemment (voir 3-7), la détente isotherme du système conduit à la variation (accroissement) d'entropie. C'est pourquoi même n'envisageant pas la dépendance par rapport au volume d'autres grandeurs faisant partie de la fonction F, on peut affirmer que le potentiel isochore lors de la variation du volume ne reste pas fixe.

Pour préciser le caractère de la relation $F = f(v)$ à $T = \text{const}$, il faut trouver l'expression de la dérivée $(\partial F/\partial v)_T$. On peut le faire de manière analogue aux calculs effectués dans l'item 4-4 ne remplaçant que la formule initiale du potentiel isobare (4.4) par une expression appropriée pour le potentiel isochore.

Ayant terminé cette analyse, choisissez dans l'item 4-4 une réponse correcte.

4-28 1. « $\Delta G_{(p=\text{const})} = \Delta F_{(v=\text{const})}$ ».
La réponse est bonne.

Considérons maintenant comment variera le potentiel *isobare* dans les transformations isothermes réversibles (à T = const) si la condition p = const n'est pas remplie. Dans ce cas, selon le rapport (4.11)

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp \tag{4.63}$$

Si la variation de pression est due à la variation de volume du système (détente ou compression), pour le calcul de l'intégrale (4.63) il faut connaître la relation entre le volume et la pression (dans l'intervalle de pressions $p_1 \div p_2$ à une température donnée). Une telle relation est habituellement représentée graphiquement ou sous la forme d'une équation d'état.

Dans le cas le plus simple où le système est un *gaz parfait*, en mettant en jeu l'équation de Mendéléev-Clapeyron, on obtiendra (pour n moles)

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{4.64}$$

Il est aisé de voir que cette équation s'accorde parfaitement avec l'expression obtenue pour le potentiel isobare du gaz parfait (4.48).

La variation du potentiel *isochore* dans le processus envisagé est déterminée à l'aide de l'équation (4.32):

$$\Delta F = \int_{v_1}^{v_2} (-p)\,dv \tag{4.65}$$

En mettant en jeu l'équation d'état du gaz parfait, on obtiendra:

$$\Delta F = nRT \ln \frac{v_1}{v_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{4.66}$$

c.-à-d. que la variation des potentiels isochore et isobare du *gaz parfait* au cours de sa détente (sa compression) isotherme est la même.

Question de contrôle

A quoi est égale la variation du potentiel isochore isotherme ΔF lors de la vaporisation réversible de 1 kg d'eau sous p = const et à T = const (V_1 et V_2 étant les volumes molaires de l'eau et de la vapeur d'eau)?

1. $\Delta F = p(V_2 - V_1)$ 4-25
2. $\Delta F = -55{,}5p(V_2 - V_1)$ 4-17
3. $\Delta F = 0$ 4-22

4-29 3. « Les deux modifications du soufre sont stables». La réponse n'est pas correcte.

Compte tenu de la réserve faite (égalité des pressions de vapeur de ces modifications), on peut juger de l'équilibre de deux formes du soufre

$$S_{\text{orth}} = S_{\text{mon}}$$

sur la valeur de ΔG qui, pour la transformation isobare d'une modification du soufre en une autre, doit être nulle pour le cas de l'équilibre.

En fait, la valeur de ΔG peut être calculée à partir de la formule (4.55):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

L'égalité $\Delta G = 0$ ne sera satisfaite qu'à condition que ΔH et $T\Delta S$ soient égales en valeur absolue et de signe contraire. Cependant, comme il est aisé de voir $|\Delta H| = 278 - 277 = 1$ kJ/mole = 1 000 J/mole et $|T\Delta S| = 298\,(32{,}6 - 31{,}9) = 210$ J/mole. Ainsi, $\Delta G \neq 0$.

Déterminer la valeur numérique de ΔG en prêtant attention à ce que les signes des chaleurs de combustion sont les mêmes que ceux utilisés dans la thermochimie (voir 2-4). Ensuite, en tenant compte de la valeur obtenue de ΔG, choisissez dans l'item 4-17 une réponse correcte.

4-30 2. « Etat métastable ».
C'est correct.

Passez au Chapitre 5 (à la page suivante).

CHAPITRE 5

ÉQUILIBRE CHIMIQUE

5.1. Travail maximal et constante d'équilibre de la réaction chimique

Pour les systèmes qui sont le siège des réactions chimiques la définition générale de l'équilibre thermodynamique (voir 0-1) peut être concrétisée de la manière suivante.

L'*équilibre chimique* est un état invariable dans le temps du système renfermant des corps susceptibles d'entrer en réaction chimique et des produits de cette réaction.

Considérons une réaction arbitraire

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots = b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots \qquad (5.1)$$

réalisée dans les conditions isothermes. Examinons un cas le plus simple où tous les participants à la réaction sont des *gaz parfaits*. Soit un état initial du système prescrit par les pressions partielles p_{A_1}, p_{A_2}, . . ., p_{B_1}, p_{B_2}, . . . (ou les concentrations c_{A_1}, c_{A_2}, . . ., c_{B_1}, c_{B_2}, . . .).

Il faut préciser la possibilité et le sens de la variation spontanée des pressions partielles (ou des concentrations) due à la réaction (5.1) évoluant dans le sens direct ou inverse. La résolution de ce problème a la forme la plus simple lorsqu'en plus de T = const, la condition p = const ou v = const est respectée. Il suffit alors de définir comment variera le potentiel correspondant (isobare isotherme ou isochore isotherme) au cours de la réaction (5.1) suivant le sens direct choisi arbitrairement. Pour fixer les idées, il est admis de considérer les corps figurant dans le premier membre de l'équation de réaction chimique comme «réactifs primaires» (A_1, A_2...) et dans le deuxième membre, comme « produits de la réaction» (B_1, B_2...). Evidemment, pour les réactions réversibles l'équation (5.1) peut être également établie dans l'ordre inverse. Alors, les corps B_1, B_2. . . doivent être envisagés comme réactifs primaires et les corps A_1, A_2. . ., comme produits de la réaction, c.-à-d. que le sens direct de la réaction sera:

$$b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots \rightarrow a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots$$

Afin d'éviter une confusion, les valeurs de ΔG et de ΔF sont définies toujours d'après une forme donnée d'écriture de l'équation de réaction.

Envisageons le cas où la réaction (5.1) est effectuée à T = const et sous p = const, c.-à-d. que son sens est conditionné par la variation du potentiel isobare.

Il est d'usage de rapporter la variation de potentiel du système ΔG à une quantité (nombre de moles) de corps initiaux disparus et de produits de la réaction obtenus, assignée par des coefficients stœchiométriques. Autrement dit, la grandeur ΔG est définie comme un résultat de la diminution dans le système de a_1 moles de A_1, de a_2 moles de A_2, etc., et de l'augmentation simultanée de b_1 moles de B_1, de b_2 moles de B_2, etc.

Etant donné que tous ces corps sont des gaz parfaits, on peut trouver la valeur de ΔG à l'aide de l'équation (4.40)

$$\Delta G = b_1\mu_{B_1} + b_2\mu_{B_2} + \ldots - (a_1\mu_{A_1} + a_2\mu_{A_2} + \ldots) = \sum (b_i\mu_{B_i}) - \sum (a_i\mu_{A_i}) \quad (5.2)$$

Mettons en jeu la formule du potentiel chimique du gaz parfait (4.49) et passons aux pressions partielles:

$$\Delta G = \sum [b_i\mu_{B_i}(T)] + RT\sum (b_i \ln p_{B_i}) - \sum [a_i\mu_{A_i}(T)] - RT\sum (a_i \ln p_{A_i}) \quad (5.3)$$

Introduisons les désignations:

$$\Delta G^\circ \equiv \sum [b_i\mu_{B_i}(T)] - \sum [a_i\mu_{A_i}(T)]$$

La grandeur ΔG° est une constante à T = const. Introduisons les désignations

$$\Pi(p_{B_i}^{b_i}) \equiv p_{B_1}^{b_1} \cdot p_{B_2}^{b_2} \ldots$$

$$\Pi(p_{A_i}^{a_i}) \equiv p_{A_1}^{a_1} \cdot p_{A_2}^{a_2} \ldots$$

L'équation (5.3) sera alors de la forme

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\Pi(p_{B_i}^{b_i})}{\Pi(p_{A_i}^{a_i})} \quad (5.4)$$

Pour rendre intelligible le sens de la grandeur ΔG°, admettons que dans le système sont établies les pressions partielles de tous les corps intervenant dans la réaction auxquelles l'équilibre chimique a lieu. Désignons ces *pressions d'équilibre* par $\pi_{A_1}, \pi_{A_2}, \ldots, \pi_{B_1}, \pi_{B_2}, \ldots$

5-1 (à l'encontre de pressions partielles arbitraires $p_{A_1}, p_{A_2}, \ldots, p_{B_1}, p_{B_2}, \ldots$). La condition d'équilibre est $\Delta G = 0$, donc

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{\Pi (\pi_{B_i}^{b_i})}{\Pi (\pi_{A_i}^{a_i})} = 0$$

d'où

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\Pi (\pi_{B_i}^{b_i})}{\Pi (\pi_{A_i}^{a_i})} \tag{5.5}$$

Ayant substitué cette expression dans (5.4) et en passant de la variation du potentiel ΔG au travail maximal du processus (réaction chimique), on obtient:

$$A = -\Delta G = RT \ln \frac{\Pi (\pi_{B_i}^{b_i})}{\Pi (\pi_{A_i}^{a_i})} - RT \ln \frac{\Pi (p_{B_i}^{b_i})}{\Pi (p_{A_i}^{a_i})} \tag{5.6}$$

Question de contrôle

Etes-vous d'accord avec l'affirmation suivante: « Du fait que la grandeur ΔG° à $T = \text{const}$ est, par définition, une constante, alors, en vertu de (5.5), les pressions d'équilibre $\pi_{A_1}, \pi_{A_2}, \ldots, \pi_{B_1}, \pi_{B_2}, \ldots$ à $T = \text{const}$ sont également constantes. »?

1. D'accord 5-15
2. Pas d'accord 5-7

4. « $\sigma^{I}_{NH_3} = \sigma^{II}_{NH_3} = \sigma^{III}_{NH_3}$ ».
La réponse n'est pas correcte.

On peut le démontrer après avoir précisé le rapport réel entre les grandeurs $\sigma^{I}_{NH_3}$ et $\sigma^{II}_{NH_3}$. Il existe pour chacun des cas comparables une relation déterminée entre les concentrations équilibrées, qui est caractérisée par une équation de la constante d'équilibre chimique:

$$K_c = \frac{\sigma^2_{NH_3}}{\sigma_{N_2} \cdot \sigma^3_{H_2}}$$

Dans le cas I la composition du mélange initial est stœchiométrique, ce qui signifie que la proportion prise de l'azote et de l'hydrogène est identique à leur proportion dépensée pour obtenir de l'ammoniac (1 : 3). Naturellement, cette proportion restera invariable lors de tout stade de cette réaction, l'état d'équilibre y compris. Ainsi les concentrations équilibrées $\sigma_{N_2} = l$ et $\sigma_{H_2} = m$ sont liées les unes aux autres, à savoir $m = 3l$. C'est pourquoi pour le cas I:

$$K^{I}_{c} = \frac{(\sigma^{I}_{NH_3})^2}{l \cdot (3l)^3} = \frac{(\sigma^{I}_{NH_3})^2}{27 l^4} \qquad (5.7)$$

L'expression analogue peut être établie pour le cas II en utilisant les grandeurs figurant dans l'énoncé $\sigma^{II}_{N_2} = 1{,}1\ l$ et $\sigma^{II}_{H_2} = 0{,}9\ m$:

$$K^{II}_{c} = \frac{(\sigma^{II}_{NH_3})^2}{1{,}1 l \cdot (0{,}9 \cdot 3l)^3} \approx \frac{(\sigma^{II}_{NH_3})^2}{21{,}7 l^4} \qquad (5.8)$$

Vu que l'équilibre s'établit *toujours* à la même température, la valeur de la constante K_c doit dans ce cas être la même ($K^{I}_{c} = K^{II}_{c}$). Après avoir égalé des deuxièmes membres des égalités (5.7) et (5.8) et effectué certaines transformations, on obtient:

$$\frac{\sigma^{I}_{NH_3}}{\sigma^{II}_{NH_3}} = \sqrt{\frac{27}{21{,}7}} > 1$$

Ainsi, les concentrations équilibrées en ammoniac dans les cas I et II ne peuvent être égales. La comparaison du cas III avec l'un des cas considérés fournit le résultat analogue.

Après avoir défini la relation entre la grandeur $\sigma^{III}_{NH_3}$ et les grandeurs $\sigma^{I}_{NH_3}$ et $\sigma^{II}_{NH_3}$, obtenue à la suite de cette comparaison, choisissez dans l'item 5-7 une autre réponse.

5-3 3. « $K_p < K_f$ ».

La réponse n'est pas bonne.

L'équation de la constante d'équilibre chimique établie à l'aide des fugacités (K_f) est la plus universelle et valable pour toutes conditions d'existence du système. L'équation de cette constante déduite à partir des pressions n'a de sens que dans les cas (pressions suffisamment basses et températures élevées) où les gaz intervenant dans la réaction obéissent avec une précision suffisante à l'équation de Mendéléev-Clapeyron et, de ce fait, leurs potentiels chimiques peuvent être calculés à partir de la formule (4.49).

En partant de la définition de la fugacité f (voir 4-14), il est aisé d'aboutir à conclusion qu'une telle variation des conditions d'existence du gaz réel pour laquelle il est transformé en gaz parfait fait approcher la pression fictive — fugacité — de la pression réelle, jusqu'à leur coïncidence complète. En particulier, lors de la baisse de pression partielle (par diminution de la pression totale dans le système par exemple) de l'un quelconque des constituants du mélange réactionnel, le passage limite aura lieu:

$$\lim_{p_i \to 0} f_i = p_i$$

Il en résulte que dans le cas des pressions suffisamment faibles l'égalité $K_f = K_p$ doit être remplie.

Ainsi, la réponse choisie (pour toutes pressions, y compris les hautes pressions) signifie qu'avec la baisse de pression K_f diminuera tendant à la valeur de K_p. Mais ce fait se trouve en contradiction avec l'une des propriétés principales de la constante d'équilibre en vertu de laquelle elle *n'est fonction que de la température*, indépendamment du mode de son expression.

Passez à l'item 5-4 et choisissez une autre réponse.

3. « $\sigma_{NH_3}^{III} > \sigma_{NH_3}^{I} > \sigma_{NH_3}^{II}$ ».
C'est vrai.

L'équation (5.12), obtenue lors de l'examen de l'interaction chimique dans un système homogène dont les constituants sont des gaz parfaits sera également utilisée pour les gaz réels si les pressions partielles des corps réagissants sont substituées à leurs fugacités (voir 4-14):

$$K_f = \frac{\Pi (f_{B_i}^{b_i})}{\Pi (f_{A_i}^{a_i})} \tag{5.9}$$

On peut se servir des formules pour la constante d'équilibre chimique (5.9) ou (5.12) dans le cas où parmi les corps réagissants, en plus des gaz, il y a des solides ou liquides (le cas des réactions hétérogènes). Alors, dans le deuxième membre de la formule entreront des pressions partielles ou des fugacités des vapeurs de corps condensés. L'introduction des fugacités n'est alors pas nécessaire, car la vapeur saturée au-dessus du liquide ou du solide peut être considérée presque toujours comme un gaz parfait.

La pression partielle de la vapeur saturée au-dessus d'un corps pur est fonction uniquement de la température et ne dépend pas des pressions partielles d'autres gaz ou vapeurs présents dans le système. C'est pourquoi pour simplifier les calculs, les pressions de vapeur des corps condensés dans les équations (5.9) et (5.12) sont transférées dans le premier membre de l'égalité et inclues dans l'expression pour la constante d'équilibre. Ainsi, à ces corps réagissants figurant dans le deuxième membre des équations correspondent toujours les facteurs égaux à l'unité. Par exemple, pour la combustion du carbone

$$C + O_2 = CO_2$$

la constante d'équilibre, en vertu de (5.12), doit être de la forme:

$$K'_p = \frac{\pi_{CO_2}}{\pi_C \cdot \pi_{O_2}}$$

où π_C est la pression de vapeur saturée du carbone à la température de la réaction.

Il est plus commode de transférer la pression π_C dans le premier membre

$$K_p = K'_p \cdot \pi_C = \frac{\pi_{CO_2}}{1 \cdot \pi_{O_2}}$$

Les valeurs des constantes d'équilibre des réactions hétérogènes citées dans les tables de référence renferment

5-4 toujours des pressions de vapeur des corps condensés, c.-à-d. que dans l'exemple considéré elles correspondent à la valeur de K_p et non pas à celle de K'_p.

Pour les calculs de l'équilibre dans les systèmes condensés (sans intervention des produits gazeux) il est plus utile d'exprimer la constante d'équilibre à l'aide des concentrations (5.15). Cependant, dans la plupart des cas on est amené à remplacer les concentrations par des activités (voir 4-14) du fait que pour ces systèmes on ne peut, dans la règle, négliger la dépendance du potentiel chimique de chacun des corps réagissants par rapport à la composition du système. L'équation de la constante d'équilibre sera alors de la forme:

$$K_a = \frac{\Pi\,(a_{B_i}^{b_i})}{\Pi\,(a_{A_i}^{a_i})} \qquad (5.10)$$

Les activités des corps purs (qui ne sont pas des solutions) n'obéissent qu'à la température, donc on les transfère également dans le premier membre de l'égalité (5.10), c.-à-d. qu'on les inclut dans l'expression pour la constante d'équilibre. L'équation de la constante établie à l'aide des activités (5.10) reste formellement telle quelle, cependant, compte tenu de ce qu'on a exposé plus haut, les valeurs des activités de tous les corps purs sont conventionnellement admises égales à l'unité.

Par exemple, lors de la dissolution dans l'eau (suivie de dissociation ionique) du sulfate de baryum

$$BaSO_4\ (\text{solide}) = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

l'équation de la constante d'équilibre chimique est de la forme

$$K_a = \frac{a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{BaSO_4}} = \frac{a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{1}$$

Tous les quatre modes d'expression de la constante d'équilibre chimique (5.9), (5.10), (5.12), (5.15) sont des traductions différentes d'une même loi physico-chimique appelée *loi d'action de masse.*

Question de contrôle

Déterminer la relation entre les valeurs des constantes d'équilibre chimique K_p et K_f (sous toute pression dans le système réactionnel).

1. $K_p > K_f$ 5-8
2. $K_p = K_f$ 5-13
3. $K_p < K_f$ 5-3

5-5 2. « L'oxydation n'est pas possible».
La réponse n'est pas correcte.

La possibilité d'oxydation du titane est définie par le signe du travail maximal de la réaction:

$$3.\ Ti(s) + SiO_2(s) = TiO_2(s) + Si(s)$$

Vu que les conditions thermiques concrètes ne sont pas assignées, on peut mettre en jeu le travail standard $A°$. En vertu de la loi de Hess (voir 4-17), après avoir présenté la réaction 2 sous la forme:

$$SiO_2(s) = Si(s) + O_2(g,\ 10^5\ Pa)$$
$$\Delta G° = +645\ kJ$$

et l'avoir additionné terme à terme à l'équation de la réaction 1

$$Ti(s) + O_2(g,\ 10^5\ Pa) = TiO(s)$$
$$\Delta G° = -675\ kJ$$

on obtient:

$$Ti(s) + SiO_2(s) = Si(s) + TiO_2(s)$$
$$\Delta G° = -30\ kJ$$

ou

$$A_3^\circ = -\Delta G_3^\circ = +30 > 0$$

Ainsi, le résultat obtenu contredit votre réponse. Dans le cas où il faut protéger le titane métallique contre la contamination par les oxydes, on ne doit utiliser les creusets en chamotte contenant SiO_2 (on se sert alors des creusets en carborundum renfermant Al_2O_3).

Passez maintenant à l'item 5-9.

5-6 2. « Le rendement en CO ne variera pas».
La réponse n'est pas correcte.

Le remplacement de l'oxygène par l'air signifie qu'un gaz (azote) n'intervenant pas dans la réaction est introduit dans le système. Si, d'ailleurs, la pression externe est conservée telle quelle, ce remplacement équivaut à la baisse de pression totale des gaz réagissants (O_2 et CO).

Le rendement en produit de la réaction (voir 5-7) est défini par une quantité de ce produit reçue au bout d'un temps déterminé à partir d'une quantité donnée de réactif primaire fournie pendant ce temps dans la zone réactionnelle. Ce rendement maximal possible (en équilibre) est conditionné par des valeurs des pressions partielles d'équilibre ou des concentrations de corps réagissants.

Il est évident que plus la teneur en CO du mélange gazeux, sortant de la zone réactionnelle, est élevée, plus haut sera le rendement en oxyde de carbone rapporté à l'unité de quantité d'oxygène fourni dans le gazogène. En admettant que les deux constituants de ce mélange soient des gaz parfaits, on peut remplacer le rapport de leurs quantités par celui des pressions partielles. Ainsi, plus le rapport π_{CO}/π_{O_2} des pressions d'équilibre est grand, plus haut doit être le rendement d'équilibre en oxyde de carbone. Il ressort de la réponse choisie que le rapport doit être constant. Cependant, comme il a été indiqué, une telle indépendance de l'équilibre chimique vis-à-vis de la pression totale n'a lieu que pour les réactions dont le nombre de moles de corps gazeux ne varie pas. Quant à la réaction considérée, 2 moles de CO se forment à partir d'une mole de O_2. Votre réponse serait juste s'il s'agissait d'une autre réaction:

$$C + O_2 = CO_2 \qquad (5.11)$$

Au cours de cette réaction, si l'on fait brûler C dans une quantité appropriée de O_2, il se forme toujours, en plus de CO, une certaine quantité de CO_2. Il en résulte que la pression partielle π_{O_2} et, partant, la pression totale des gaz réagissants

$$C + O_2 = 2CO$$

sera un peu inférieure. Cependant, du fait de l'indépendance de l'équilibre de la réaction (5.11) par rapport au gaz indifférent présent dans le système, la dépense de l'oxygène dans cette réaction ne variera pas lors qu'on remplace le soufflage d'oxygène par le soufflage d'air, ce qui permet, lors de la résolution du problème posé, de négliger la formation de CO_2.

Passez à l'item 5-9 et choisissez une autre réponse.

2. « Pressions d'équilibre $\pi_{A_1}, \pi_{A_2}, \ldots, \pi_{B_1}, \pi_{B_2}, \ldots$ ne sont pas constantes à T = const».

La réponse est correcte.

En fait, de l'équation (5.5) et du fait que ΔG° n'est fonction que de la température il résulte qu'à température constante la relation suivante doit être constante

$$\frac{\Pi(\pi_{B_i}^{b_i})}{\Pi(\pi_{A_i}^{a_i})} = K_p = \text{const} \tag{5.12}$$

La grandeur K_p est la *constante d'équilibre chimique* connue du cours de chimie. La substitution de K_p dans (5.6) aboutit à

$$A = -\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \frac{\Pi(p_{B_i}^{b_i})}{\Pi(p_{A_i}^{a_i})} \tag{5.13}$$

On peut obtenir l'équation analogue en envisageant la réaction dans un volume fermé (v = const) et en utilisant l'équation (4.52) du potentiel chimique établie à l'aide des concentrations:

$$A = -\Delta F = RT \ln K_c - RT \ln \frac{\Pi(c_{B_i}^{b_i})}{\Pi(c_{A_i}^{a_i})} \tag{5.14}$$

La constante d'équilibre K_c y est déterminée par le rapport des concentrations d'équilibre désignées par σ_i:

$$K_c = \frac{\Pi(\sigma_{B_i}^{b_i})}{\Pi(\sigma_{A_i}^{a_i})} \tag{5.15}$$

On appelle les équations (5.13) et (5.14) *équations de l'isotherme de la réaction chimique*. Elles trouvent un large emploi dans l'analyse du sens de la réaction sous différentes pressions partielles initiales ou concentrations de ses participants. Pour obtenir la réponse à la question si la réaction se déroule et dans quelle direction elle évolue, il suffit, en vertu des équations (5.13) et (5.14), de confronter:

$$K_p \quad \text{et} \quad \frac{\Pi(p_{B_i}^{b_i})}{\Pi(p_{A_i}^{a_i})}$$

ou

$$K_c \quad \text{et} \quad \frac{\Pi(c_{B_i}^{b_i})}{\Pi(c_{A_i}^{a_i})}$$

Si la première dépasse la deuxième, $A > 0$ et la réaction se déroulera dans le sens direct, dans le cas contraire, $A < 0$ et la réaction évoluera en sens inverse. Dans le cas de l'égalité des valeurs comparables, $A = 0$ et le système est en équilibre.

La mise en jeu des équations de la constante d'équilibre chimique établies à l'aide des pressions (5.12) ou des concentrations (5.15) permet de résoudre également un autre problème pratiquement important — établir la teneur en produits de la réaction et en réactifs primaires du mélange en état d'équilibre chimique.

La connaissance des compositions finale (en équilibre) et initiale du mélange réactionnel permet de calculer:

a) le *degré de transformation* maximal possible (en équilibre) de tel ou tel corps initial dans une réaction chimique donnée — le rapport de la quantité de corps réagissant à la quantité de ce corps contenue dans le mélange de départ;

b) le *rendement d'équilibre* en produits de la réaction — la quantité maximale de ces derniers que l'on peut obtenir à partir d'une quantité déterminée de mélange initial de composition connue en conduisant la réaction dans des conditions données.

Question de contrôle

Envisageons la formation de l'ammoniac à partir du mélange azote + hydrogène

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

effectuée dans un réacteur fermé (v = const) à une certaine température constante.

Dans les trois cas de la réalisation de la réaction qui diffèrent par la composition et la quantité de mélange initial mis dans le réacteur, après que l'équilibre chimique était établi, on a obtenu les concentrations d'équilibre de l'azote et de l'hydrogène suivantes:

	Rapport des concentrations initiales	Valeurs des concentrations d'équilibre σ_{N_2}	σ_{H_2}
Cas I (mélange stœchiométrique)	$\frac{c_{N_2}}{c_{H_2}} = \frac{1}{3}$	l	m
Cas II	$\frac{c_{N_2}}{c_{H_2}} > \frac{1}{3}$	$1{,}1l$	$0{,}9m$
Cas III	$\frac{c_{N_2}}{c_{H_2}} < \frac{1}{3}$	$0{,}9l$	$1{,}1m$

5-7 Déterminer pour ces cas les relations existant entre les concentrations d'équilibre de l'ammoniac.

1. $\sigma_{NH_3}^{II} > \sigma_{NH_3}^{III} > \sigma_{NH_3}^{I}$ **5-23**
2. $\sigma_{NH_3}^{I} > \sigma_{NH_3}^{III} > \sigma_{NH_3}^{II}$ **5-21**
3. $\sigma_{NH_3}^{III} > \sigma_{NH_3}^{I} > \sigma_{NH_3}^{II}$ **5-4**
4. $\sigma_{NH_3}^{I} = \sigma_{NH_3}^{II} = \sigma_{NH_3}^{III}$ **5-2**

5-8 1. « $K_p > K_f$ ».
La réponse n'est pas bonne.

Le mode d'expression de la constante d'équilibre (à l'aide des pressions ou des fugacités) est choisi en fonction des pressions et des températures auxquelles une réaction donnée est envisagée. Dans le cas des pressions relativement faibles et des températures suffisamment hautes où tous les gaz réagissants obéissent avec une précision suffisante à l'équation du gaz parfait et, donc, leurs potentiels chimiques sont déterminés par l'équation (4.49), il est plus utile de mettre en jeu la constante K_p. Dans le cas où l'équilibre de la même réaction est envisagé dans les conditions ne permettant pas de considérer les corps réagissants comme des gaz parfaits, on prend K_f au lieu de K_p.

En partant de la définition de la fugacité f (voir 4-14) il est aisé d'aboutir à la conclusion qu'une telle variation des conditions d'existence du gaz réel pour laquelle il se transforme en gaz parfait fait approcher la pression fictive — fugacité — de la pression réelle, jusqu'à leur coïncidence complète. En particulier, dans le cas de la baisse suffisante de pression totale et de la diminution adéquate de pression partielle des constituants du mélange gazeux réactionnel, une transition limite pour chacun de ces constituants a lieu:

$$\lim_{p_i \to 0} f_i = p_i$$

Il en résulte que sous basses pressions les équations de la constante d'équilibre établies à l'aide des pressions et des fugacités ne diffèrent pas ($K_p = K_f$).

Ainsi, la réponse choisie (pour toutes pressions) signifie que la baisse de pression dans le système est responsable d'une augmentation de K_f. Cependant, ce fait se trouve en contradiction avec l'une des propriétés principales de la constante d'équilibre en vertu de laquelle elle *n'est fonction que de la température*, indépendamment du mode de son expression.

Retournez à l'item 5-4 et choisissez une autre réponse.

5-9 1. « L'oxydation est possible ».
C'est correct.

5.2. Déplacement de l'équilibre chimique lors de la variation des conditions extérieures de déroulement de la réaction (pression et température)

Il est plus commode d'étudier l'influence de la pression totale (à T = const) sur l'état d'équilibre à l'aide de l'une des équations de la constante d'équilibre chimique, par exemple (5.12), en tenant compte de ce fait qu'à T = const la constante d'équilibre ne varie pas.

Supposons que dans la réaction

$$aA\,(g) = bB\,(g) \tag{5.16}$$

l'équilibre est établi à une certaine température T et sous une pression totale p'. Les pressions partielles des corps A et B sont alors égales à π'_A et π'_B. Précisons quelle sera la variation des pressions partielles si la pression totale s'accroît de p' à p''. Pour l'équilibre sous pression p'

$$K_p = \frac{(\pi'_B)^b}{(\pi'_A)^a} \tag{5.17}$$

L'expression analogue pour l'équilibre sous pression p'' est :

$$K_p = \frac{(\pi''_B)^b}{(\pi''_A)^a} \tag{5.18}$$

Etant donné que la constante d'équilibre ne varie pas, les équations (5.17) et (5.18) sont équivalentes. Donc, entre les pressions partielles d'équilibre il existe le rapport suivant

$$\frac{\pi''_B}{\pi'_B} = \left(\frac{\pi''_A}{\pi'_A}\right)^{a/b} \tag{5.19}$$

L'équation obtenue montre que dans lo cas où $a = b$, c.-à-d. pour les réactions dans lesquelles le nombre de moles de produits gazeux reste constant, l'augmentation (ou la diminution) de la pression totale fait accroître (diminuer) les pressions partielles de tous les corps réagissants de telle sorte que le rapport entre elles ne varie pas :

$$\frac{\pi''_B}{\pi'_B} = \frac{\pi''_A}{\pi'_A}$$

Ceci signifie l'invariance de l'état d'équilibre de la réaction chimique (5.16).

5-9 Pour le cas $a > b$, c.-à-d. pour les réactions dans lesquelles le nombre de moles de mélange réactionnel diminue ($3H_2 + N_2 = 2NH_3$, par exemple), l'égalité (5.19) montre que l'élévation de la pression totale fait accroître la pression partielle π_B beaucoup plus fortement que la pression partielle π_A. Donc, l'équilibre dans la réaction (5.16) se déplacera à droite, autrement dit, dans le sens de diminution du nombre total de moles de gaz dans le système, et vice versa — la baisse de pression totale conduira au déplacement de l'équilibre dans le sens auquel correspond l'augmentation du nombre de moles de gaz.

On peut aboutir aux mêmes conclusions après avoir considéré le cas $a < b$.

Pour les systèmes dont les gaz n'interviennent pas dans la réaction envisagée, il est important d'avoir en vue que l'équilibre ne dépend pas de la pression totale des gaz réagissants, déterminable dans les conditions élémentaires par une somme de leurs pressions partielles. Pour le cas considéré plus haut ceci signifie que $p' = \pi'_A + \pi'_B$ et $p'' = \pi''_A + \pi''_B$. La pression totale des gaz réagissants dans ces systèmes peut se modifier non seulement du fait de la variation de pression externe, mais aussi à la suite de la variation des pressions partielles des gaz indifférents à une réaction donnée (si la pression externe est maintenue fixe).

Question de contrôle

L'un des procédés de fabrication du gaz combustible à partir des combustibles solides repose sur la réaction

$$2C + O_2 = 2CO$$

qui est effectuée, en général, sous pression externe constante. Comment variera le rendement d'équilibre de l'oxyde de carbone (rapporté à une mole d'oxygène fourni dans le gazogène) si l'on amène l'air à la zone réactionnelle au lieu de l'oxygène sans modifier les conditions extérieures de réalisation du processus? (On peut négliger la formation de CO_2.)

1. Le rendement en CO s'accroîtra 5-16
2. Le rendement en CO ne variera pas 5-6
3. Le rendement en CO diminuera 5-14

5-10 3. « Les explications supplémentaires sont nécessaires ».

Le problème posé se ramène en fait à la précision de la possibilité de déroulement de la réaction

$$3.\ Ti(s) + SiO_2(s) = TiO_2(s) + Si(s)$$

Vu que tous les corps réagissants d'une réaction donnée sont solides, leurs concentrations n'influencent pas l'état d'équilibre. Ceci signifie que la réaction déclenchée ne s'arrête pas au cas où les concentrations d'équilibre seraient atteintes, et qu'elle évoluera jusqu'à ce que la disparition de l'un des réactifs primaires soit pratiquement totale (ce processus peut s'avérer suffisamment lent, mais la thermodynamique chimique ne permet de prévoir que la possibilité de déroulement des réactions, l'étude de leurs vitesses n'entre pas dans son cadre).

Ainsi, la possibilité de déroulement de la réaction 3 est définie uniquement par la température, qui n'est pas d'ailleurs mentionnée dans l'énoncé. En première approximation, on peut la considérer comme standard.

Le travail standard de la réaction 3 peut être aisément défini à l'aide de la loi de Hess (voir 4-17) en additionnant terme à terme les équations 1 et 2 et en utilisant des travaux standard appropriés A_1° et A_2° (comme dans les équations thermochimiques).

Faites ce calcul et choisissez dans l'item 5-13 une autre réponse en tenant compte de la valeur obtenue de A_3° (ou ΔG_3°).

5-11 1. « $\Delta S_{\text{chauf}} = 62{,}0$ J/(°K·mole)».
La réponse n'est pas correcte.

La valeur choisie représente une somme des chaleurs réduites de chauffage de l'azote dans l'intervalle de températures de 0 à T °K:

$$\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT = \int_0^T C_p d(\ln T) =$$

$$= \int_0^{T_1} C_p d(\ln T) + \int_{T_1}^{T_2} C_p d(\ln T) + \int_{T_2}^{T_3} C_p d(\ln T) =$$

$$= 27{,}2 + 23{,}4 + 11{,}4 = 62{,}0 \text{ J/(°K·mole)}$$

ce qui, de sa nature, n'est pas une erreur. Mais il fallait de plus tenir compte des chaleurs réduites de transitions de phase intervenant dans le processus considéré, c.-à-d. de la grandeur $\Sigma\lambda_{\text{tr. ph.}}/T_{\text{tr. ph.}}$ figurant dans (5.28) ou (5.30).

Corrigez convenablement votre calcul et, après avoir obtenu le résultat final, choisissez dans l'item 5-19 une réponse correcte.

5-12 1. « On ne peut donner la réponse univoque».
Vous n'avez pas raison!

On pourrait aboutir à cette conclusion si l'effet produit par la variation assignée de pression était opposé à celui lié à la variation de température. Dans ce cas pour pouvoir répondre à cette question, le calcul quantitatif serait nécessaire.

Cependant, ce n'est pas le cas de l'exemple cité; on peut s'en convaincre en envisageant séparément l'influence de la pression (la réaction du gaz à l'eau se déroule avec augmentation du nombre de moles de gaz dans le système) et de la température (la réaction se déroule avec absorption de chaleur).

En tenant compte de ce qui a été exposé plus haut, choisissez dans l'item 5-16 une réponse plus déterminée.

5-13 2. « $K_p = K_f$ ».
C'est vrai.

Le travail maximal déterminable à l'aide des équations de l'isotherme de la réaction chimique (5.13) ou (5.14) est une caractéristique quantitative de l'aptitude réactionnelle ou de l'*affinité chimique*. A l'aide des équations on peut définir comment variera cette aptitude lors de la variation des pressions partielles ou des concentrations des réactifs primaires et des produits d'une réaction donnée.

Il arrive souvent qu'il soit nécessaire de comparer l'aptitude d'un corps quelconque à réagir avec les corps divers (l'affinité pour ces derniers), c.-à-d. comparer la probabilité de différentes réactions. Naturellement, il est plus commode d'effectuer cette comparaison à l'aide de l'indice qui ne dépend pas de la quantité de corps pris. Dans ce cas on met en jeu le *travail standard* A° de la réaction chimique, déterminable dans la supposition que les pressions partielles (fugacités) ou les concentrations (activités) de tous les corps réagissants soient égales à l'unité. Les équations (5.13) et (5.14) sont alors simplifiées :

$$A^\circ = -\Delta G^\circ = RT \ln K_p \qquad (5.20)$$

$$A^\circ = -\Delta F^\circ = RT \ln K_c \qquad (5.21)$$

Les valeurs de $A^\circ = \Delta G^\circ$, citées dans les tables de référence, sont mises en jeu pour apprécier l'éventualité de déroulement d'une réaction donnée à n'importe quelle température, en partant de ce que la réaction est possible pour $A^\circ > 0$. Pour les réactions auxquelles les gaz ne participent pas, une telle manière d'aborder ce problème est bien valable, cependant pour les réactions entre gaz elle peut aboutir aux conclusions erronées, puisque le travail réel de la réaction dans des conditions données peut différer du travail standard non seulement par la valeur, mais aussi par le signe. Il est aisé de s'en convaincre en confrontant, par exemple, les équations (5.13) et (5.20). Ainsi, en mettant en jeu la grandeur A°, il faut avoir en vue qu'elle est attachée à une valeur bien déterminée des pressions partielles des gaz réagissants. Pour éviter une confusion en répondant à la question sur la possibilité de telle ou telle réaction gazeuse, il est préférable d'utiliser les constantes d'équilibre K_p ou K_f (voir 5-7).

Sauf mention spéciale, les valeurs numériques du travail standard citées dans les tables de référence sont

5-13 en général rapportées à la température standard (298 °K). Le travail standard est alors appelé affinité normale des réactifs primaires engagés dans la réaction.

Question de contrôle

Les valeurs du travail standard pour les réactions d'oxydation du titane et du silicium sont connues:

1. $Ti(s) + O_2(g, 10^5\ Pa) = TiO_2(s)$

$A_1^\circ = -\Delta G_1^\circ = 675\ kJ$

2. $Si(s) + O_2(g, 10^5\ Pa) = SiO_2(s)$

$A_2^\circ = -\Delta G_2^\circ = 645\ kJ$

Déterminer, à l'aide de ces données, la possibilité d'oxydation du titane s'il est chauffé dans un creuset contenant SiO_2 (céramique refractaire classique).

1. L'oxydation est possible 5-9
2. L'oxydation n'est pas possible 5-5
3. Les explications supplémentaires sont nécessaires 5-10

5-14 3. « Le rendement en CO diminuera ».
C'est faux!

Le rendement en produit de la réaction (voir 5-7) est conditionné par une quantité de ce dernier obtenue pendant un temps déterminé à partir d'une quantité déterminée de réactifs primaires fournie durant le même temps dans la zone réactionnelle. Le rendement maximal possible (d'équilibre) est conditionné par des pressions partielles d'équilibre ou des concentrations des corps réagissants.

Il est évident que plus le rendement en oxyde de carbone rapporté à l'unité de quantité d'oxygène fournie dans le gazogène est haut, plus grande est la pression partielle (la concentration) de CO dans le mélange gazeux, se dégageant de la zone réactionnelle, devant la pression partielle (la concentration) de O_2. Ainsi, le rendement en CO est défini par le rapport π_{CO}/π_{O_2}.

La réponse choisie signifie que l'introduction dans le système de l'air au lieu de l'oxygène fait diminuer le rapport indiqué.

Lorsque l'oxygène est remplacé par l'air, dans le système apparaît l'azote, gaz indifférent à la réaction

$$C + O_2 = 2CO$$

Si la pression extérieure est maintenue fixe, un tel remplacement équivaut à la baisse de pression totale des gaz réagissants (O_2 et CO). L'équilibre chimique se déplacerait dans le sens de diminution de π_{CO} comparativement à π_{O_2} si la formation de CO s'accompagnait d'une diminution du nombre de moles de gaz dans le système. En réalité, il n'en est pas ainsi.

Retournez à l'item 5-9 et choisissez une autre réponse.

5-15 1. « A T = const les pressions d'équilibre π_{A_1}, π_{A_2}, ..., π_{B_1}, π_{B_2}, . . . sont constantes».

Cette affirmation n'est pas juste. L'exemple suivant permet de s'en convaincre aisément.

A température T et sous pression p dans le mélange gazeux comportant 2 moles de vapeur d'iode et 2 moles d'hydrogène il se forme à la suite de la réaction

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

2 moles d'iodure d'hydrogène et l'équilibre est établi. Les pressions partielles (si tous les corps intervenant dans la réaction sont considérés comme des gaz parfaits) seront égales au produit de la pression totale p par le rapport du nombre de moles d'un constituant donné au nombre de moles de tous les constituants du système.

Ainsi, pour l'état d'équilibre on a:

$$\pi_{H_2} = \frac{1}{4} p$$

$$\pi_{I_2} = \frac{1}{4} p$$

$$\pi_{HI} = \frac{1}{2} p$$

Envisageons maintenant dans les mêmes conditions un mélange initial renfermant 1 mole d'hydrogène et 3 moles d'iode. Pour ce mélange, d'après la réponse que vous avez choisie, l'équilibre établi dans la réaction considérée devrait aboutir aux pressions partielles d'équilibre identiques à celles qu'on a obtenues pour le premier système. Cependant, l'égalité $\pi_{HI} = {}^1/_2 p$ signifie que le nombre de molécules d'iodure d'hydrogène représente la moitié du nombre total de molécules formant le mélange gazeux d'équilibre. Pour former une telle quantité de HI, tout l'hydrogène contenu dans le deuxième mélange avant la réaction est disparu. Donc, les pressions partielles d'équilibre de l'hydrogène pour le premier et le deuxième mélange ne peuvent être égales. Il est aisé d'en venir à la même conclusion dans le cas de I_2 et de HI.

En vertu de (5.5) pour le premier mélange on obtiendra:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\pi_{HI}^2}{\pi_{H_2} \cdot \pi_{I_2}} = -RT \ln \frac{(1/2)^2}{1/4 \cdot 1/4} = -RT \ln 4$$

La valeur de ΔG° pour le deuxième mélange doit être la même. Cette condition est remplie s'il se forme dans le deuxième mélange 2/3 mole de HI pendant que

5-15 l'équilibre s'établit. Alors:

$$\pi'_{H_2} = \frac{1}{16} p \quad \pi'_{I_2} = \frac{9}{16} p$$

$$\pi'_{HI} = \frac{3}{2 \cdot 4} = \frac{3}{8} p$$

$$\frac{(\pi'_{HI})^2}{\pi'_{H_2} \cdot \pi'_{I_2}} = \frac{(3/8)^2}{1/16 \cdot 9/16} = 4$$

Ainsi, de l'analyse de l'équation (5.5) il ressort qu'à T = const le rapport des pressions partielles d'équilibre $\Pi\,(\pi_{B_i}^{b_i})/\Pi\,(\pi_{A_i}^{a_i})$ doit être maintenu fixe.

Passez à l'item 5-7.

5-16 1. « La sortie de CO s'accroîtra ».
La réponse est correcte.

Il est le plus commode d'analyser le déplacement de l'équilibre chimique dû à la variation de température en envisageant la dépendance de la constante d'équilibre chimique par rapport à la température (sur l'exemple de la constante K_p).

A partir de l'équation de l'isotherme de la réaction (5.13) on trouve que

$$\ln K_p = \ln \frac{\Pi (p_{B_i}^{b_i})}{\Pi (p_{A_i}^{a_i})} - \frac{\Delta G}{RT} \quad (5.22)$$

Différentions cette expression par rapport à la température compte tenu de ce que le premier terme du deuxième membre de l'égalité ne renferme que des pressions assignées de façon arbitraire et ne dépend pas ainsi de la température :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p RT - R\,\Delta G}{R^2T^2} \quad (5.23)$$

Après avoir substitué l'expression (4.10) pour la dérivée du potentiel isobare par rapport à la température :

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_p = -S_2 - (-S_1) = -\Delta S$$

on obtient :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{T\,\Delta S + \Delta G}{RT^2} \quad (5.24)$$

En envisageant l'influence de la température, il faut avoir en vue qu'il s'agit, comme d'habitude, des transformations isothermes. Autrement dit, la température prescrite du processus peut être différente, mais dans chaque cas le processus évolue à T = const. En tenant compte de l'exposé plus haut et en utilisant l'égalité (4.55), on trouve que

$$T\,\Delta S + \Delta G = \Delta(TS + G) = \Delta H,$$

d'où

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{\overline{Q}_p}{RT^2} \quad (5.25)$$

Etant donné que l'expression obtenue permet d'analyser l'équilibre chimique en fonction de la température sous pression constante, on l'appelle *équation de l'isobare de la réaction chimique*.

5-16 En partant de l'égalité (5.14), on peut obtenir de façon analogue la relation

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}=-\frac{Q_v}{RT^2} \qquad (5.26)$$

dénommée *isochore de la réaction chimique.*

On peut mettre en jeu les équations (5.25) et (5.26) pour le calcul de la constante d'équilibre à une température donnée T_2, si ses valeurs à une autre température T_1 ainsi que l'effet thermique correspondant en fonction de la température sont connus. L'analyse qualitative de ces expressions montre, en particulier, que la constante d'équilibre de la réaction exothermique ($\bar{Q} > 0$) diminue avec augmentation de température, c.-à-d. que les pressions partielles des réactifs primaires s'accroissent et celles des produits de la réaction baissent. Autrement dit, il y a déplacement de l'équilibre à gauche qui s'accompagne d'un effet endothermique. Ainsi, l'apport de chaleur au système d'équilibre (ou l'extraction de chaleur diminuée) conduit à la variation d'état d'équilibre qui est suivie d'une absorption de chaleur, ce qui empêche dans une certaine mesure la température de s'élever.

Question de contrôle

Comment variera le taux d'équilibre de transformation de la vapeur d'eau dans une réaction endothermique d'obtention du gaz à l'eau

$$C\,(\text{coke}) + H_2O(v) = CO(g) + H_2(g)$$

si la température dans le gazogène s'accroît en même temps que la pression totale diminue?

1. On ne peut répondre de façon univoque 5-12
2. Le taux de transformation s'accroît 5-19
3. Le taux de transformation diminuera 5-24

5-17 3. « Il n'est pas clair comment on peut utiliser la figure 5.1 ».

La variation d'entropie de l'azote lors de son chauffage de 0 à 77,3 °K, en vertu de (5.30), est la somme des chaleurs réduites de chauffage et de toutes les transitions de phase que l'on rencontre dans un intervalle de températures donné. La définition des chaleurs réduites de transitions de phase ne fait pas apparaître des difficultés quelconques, puisque la température et l'effet thermique sont indiqués pour chacune de ces transitions.

La chaleur réduite de chauffage est définie à l'aide d'une intégrale dont l'expression sous le signe d'intégration peut être mise sous la forme différente de celle utilisée dans l'équation (5.30):

$$\int_0^{77,3} \frac{C_p}{T} dT = \int_0^{77,3} C_p d \ln T$$

Vu que la capacité thermique C_p en fonction de la température (et, par conséquent, de $\ln T$) dans les diverses parties est différente, l'intégrale indiquée se divise en somme des intégrales:

$$\int_0^{77,3} \frac{C_p}{T} dT = \int_0^{35,6} C_p d \ln T + \int_{35,6}^{63,1} C_p d \ln T + \int_{63,1}^{77,3} C_p d \ln T$$

Il est aisé de noter que les termes de cette somme sont définis par des aires représentées fig. 5.1. au-dessous des parties correspondantes de la courbe $C_p = f (\ln T)$.

Terminez le calcul et choisissez dans l'item 5-19 une autre réponse.

5-18 3. « $\lim_{T \to 0} C = C_0$ ».

La réponse n'est pas bonne.

Si dans le cas de la baisse de température la capacité thermique avait tendance à atteindre la valeur constante (indépendamment de ce qu'elle est la même ou différente pour les corps divers), les valeurs des intégrales

$$\int_T^0 \frac{C_p^{\text{init}}}{T} dT \quad \text{et} \quad \int_0^T \frac{C_p^{\text{fin}}}{T} dT$$

faisant partie des équations (5.28) et (5.30) seraient égales à l'infini, ce qui aboutirait à l'impossibilité d'utilisation de l'entropie absolue dans les calculs thermodynamiques.

La variation de capacité thermique au voisinage de la température $T = 0$ °K que vous avez choisie contredit la formule de Debye (5.35) également.

Passez à l'item 5-22 et choisissez une réponse correcte.

5-19 2. « Le taux de transformation s'accroîtra».
C'est correct.

Les régularités envisagées qui caractérisent l'équilibre chimique en fonction des conditions extérieures (pression et température) peuvent être considérées comme des cas particuliers de la règle générale physico-chimique dénommée *loi de déplacement des équilibres* ou *principe de Le Chatelier*:

si le système en équilibre est soumis aux actions extérieures, les processus qui s'y produisent affaiblissent le résultat de ces actions.

5.3. Loi thermique de Nernst

Pour le calcul de la composition d'équilibre des produits de la réaction chimique il faut connaître la valeur de la constante d'équilibre correspondant aux conditions de déroulement de la réaction. Cependant, on éprouve des difficultés lors de la détermination expérimentale directe de cette constante dans un large intervalle de températures, car aux basses températures l'équilibre est, en général, établi très lentement, tandis que dans le cas des températures élevées il est difficile de définir les pressions partielles et les concentrations sans qu'il se produise le déséquilibre du système.

Il est plus commode de définir les constantes d'équilibre en faisant appel aux équations (5.20) et (5.21) à l'aide desquelles le problème peut être ramené à la détermination de la variation du potentiel thermodynamique approprié.

Notamment, en partant de la relation (5.20) et en utilisant l'égalité (4.55), on aura:

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\,\Delta S^\circ = \bar{Q}_p^\circ + T\,\Delta S^\circ \quad (5.27)$$

Ainsi, pour définir ΔG° et, partant, la constante d'équilibre K_p, il est nécessaire de connaître l'effet thermique de réaction et la variation d'entropie correspondante. La valeur de $\bar{Q}_p^\circ$ peut être obtenue assez aisément par voie expérimentale ou calculée à l'aide de la loi de Hess (voir 2-1). La détermination de ΔS° exige une analyse plus détaillée, énoncée ci-dessous.

Remplaçons en pensée la réaction envisagée qui se déroule sous pression p et à température T données par un processus à trois stades suivants.

1. Refroidissement des corps initiaux de la température T au zéro absolu. En vertu des équations (3.18)

5-19 et (3.19) l'entropie du système variera alors:

$$\Delta S_{\text{refr}}^{\text{init}} = \int_{T}^{0} \frac{C_p^{\text{init}}}{T} dT + \sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{init}}}{T_{\text{tr.ph.}}} \tag{5.28}$$

Si, par exemple, l'équation d'une réaction est de la forme:

$$a\text{A (g)} + b\text{B (s)} = d\text{D (l)} \tag{5.29}$$

les termes du deuxième membre de l'égalité (5.28) se traduiront par

$$\int_{T}^{0} \frac{C_p^{\text{init}}}{T} dT = a \int_{T}^{T_{\text{cond}}} \frac{(C_p^A)_g}{T} dT +$$

$$+ a \int_{T_{\text{cond}}}^{T_{\text{crist}}} \frac{(C_p^A)_l}{T} dT + a \int_{T_{\text{crist}}}^{0} \frac{(C_p^A)_s}{T} dT + b \int_{T}^{0} \frac{(C_p^B)_s}{T} dT$$

$$\sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{init}}}{T_{\text{tr.ph.}}} = a \frac{\lambda_{\text{cond}}^A}{T_{\text{cond}}^A} + a \frac{\lambda_{\text{crist}}^A}{T_{\text{crist}}^A}$$

où T_{cond} et T_{crist} sont les températures des transitions de phase d'équilibre — condensation et cristallisation; λ_{cond} et λ_{crist}, les chaleurs molaires de transitions de phase correspondantes.

2. Réalisation de la réaction chimique, c.-à-d. transformation des réactifs primaires en produits de la réaction à la température égale au zéro absolu. La variation appropriée de l'entropie du système pour la réaction (5.29) peut être présentée sous la forme:

$$\Delta S_{T=0} = (S_{\text{D}})_{T=0} - (S_{\text{A}})_{T=0} - (S_{\text{B}})_{T=0}$$

3. Elévation de température des produits finals de zéro à la température prescrite:

$$\Delta S_{\text{ch}}^{\text{fin}} = \int_{0}^{T} \frac{C_p^{\text{fin}}}{T} dT + \sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{fin}}}{T_{\text{tr.ph.}}} \tag{5.30}$$

Si la réaction est de la forme de (5.29), alors

$$\int_{0}^{T} \frac{C_p^{\text{fin}}}{T} dT = \int_{0}^{T_{\text{fus}}} \frac{(C_p^{\text{D}})_s}{T} dT + \int_{T_{\text{fus}}}^{T} \frac{(C_p^{\text{D}})_l}{T} dT$$

$$\sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{fin}}}{T_{\text{tr.ph.}}} = \frac{\lambda_{\text{fus}}^{\text{D}}}{T_{\text{fus}}^{\text{D}}}$$

5-19 L'entropie étant fonction d'état, la variation totale d'entropie dans le processus à trois stades est égale à celle d'entropie ΔS dans le processus direct à température assignée T:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{refr}}^{\text{init}} + \Delta S_{T=0} + \Delta S_{\text{ch}}^{\text{fin}} \qquad (5.31)$$

Question de contrôle

La figure 5.1 représente la capacité thermique molaire de l'azote en fonction du logarithme naturel de la température absolue. On désigne par des chiffres les valeurs

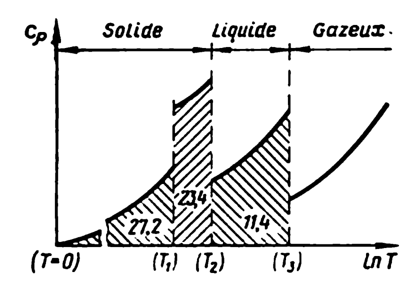


Fig. 5.1. Capacité thermique de l'azote en fonction de la température (schéma)

des aires hachurées [en J/(°K·mole)] sous les segments appropriés de la courbe. Sous $p = 10^5$ Pa cette courbe subit des ruptures lorsque les températures de transitions de phase sont les suivantes:

T_1 = 35,6 °K est la transformation polymorphe de l'azote solide; chaleur de ce processus λ_{fus} = 229 J/mole;

T_2 = 63,1 °K est la fusion, λ_{fus} = 722 J/mole;

T_3 = 77,3 °K est l'évaporation, $\lambda_{\text{évap}}$ = 5 580 J/mole.

Il faut déterminer la variation d'entropie ΔS_{ch} pour le passage:

$$N_2(\text{s; } 0\ °\text{K}) \rightarrow N_2(\text{g; } 77{,}3\ °\text{K})$$

1. ΔS_{ch} = 62,0 J/(°K·mole) **5-11**
2. ΔS_{ch} = 152 J/(°K·mole) **5-22**
3. Il n'est pas clair comment on peut utiliser la figure 5.1 **5-17**

5-20 2. « $\lim_{T \to 0} C = \infty$ ».

La réponse n'est pas bonne.

Si dans le cas de la baisse de température la capacité thermique tendait à l'infini, la définition quantitative des grandeurs

$$\int_T^0 \frac{C_p^{\text{init}}}{T}\, dT \quad \text{et} \quad \int_0^T \frac{C_p^{\text{fin}}}{T}\, dT$$

figurant dans les équations (5.28) et (5.30) ne serait pas possible. Ceci contredit également la formule de Debye (5.35).

Choisissez dans l'item **5-22** une autre réponse.

5-21 2. « $\sigma^{I}_{NH_3} > \sigma^{III}_{NH_3} > \sigma^{II}_{NH_3}$ ».

La réponse n'est pas correcte.

Ceci peut être démontré en confrontant $\sigma^{I}_{NH_3}$ et $\sigma^{III}_{NH_3}$. Les concentrations d'équilibre de l'azote, de l'hydrogène et de l'ammoniac pour chacun des cas envisagés doivent être en un rapport déterminé, ce qui ressort de l'expression de la constante d'équilibre chimique:

$$K_c = \frac{\sigma^2_{NH_3}}{\sigma_{N_2} \cdot \sigma^3_{H_2}}$$

En mettant en jeu cette expression, on peut considérer la grandeur σ_{NH_3}, pour chaque cas, comme une fonction des concentrations d'équilibre de l'azote et de l'hydrogène correspondantes:

$$\sigma_{NH_3} = \sqrt{K_c \sigma_{N_2} \sigma^3_{H_2}} \qquad (5.32)$$

Si l'on admet, en raison de la réponse choisie, que $\sigma^{I}_{NH_3} > \sigma^{III}_{NH_3}$, l'inégalité suivante doit alors avoir lieu:

$$K^{I}_{c} \sigma^{I}_{N_2} (\sigma^{I}_{H_2})^3 > K^{III}_{c} \sigma^{III}_{N_2} (\sigma^{III}_{H_2})^3 \qquad (5.33)$$

Cependant, une telle inégalité ne correspond pas aux valeurs des concentrations d'équilibre citées dans l'énoncé: $\sigma^{I}_{N_2} = l$; $\sigma^{I}_{H_2} = m$; $\sigma^{III}_{N_2} = 0{,}9l$; $\sigma^{III}_{H_2} = 1{,}1m$. Afin de s'en convaincre, il suffit d'effectuer les substitutions appropriées dans l'inégalité (5.33) et de tenir compte de ce que l'équilibre est établi à une même température, c.-à-d. que $K^{I}_{c} = K^{III}_{c}$.

En vous efforçant de choisir cette réponse, vous vous êtes guidés évidemment sur ce que la concentration maximale d'équilibre de l'ammoniac doit être atteinte dans le cas I où la composition du mélange initial est stœchiométrique. Cependant, pour que cette affirmation soit juste, la constance de toutes les autres conditions de réalisation de la réaction est nécessaire, sauf de la composition du mélange initial. En particulier, lors de l'étude de la réaction se déroulant dans le volume fermé, les cas comparables ne doivent pas différer par une quantité utilisée (par un nombre total de moles de constituants) de mélange de départ. On vérifiera si cette condition est remplie pour les cas I et III.

Désignons le volume du réacteur par v. On peut alors mettre le nombre de moles d'azote et d'hydrogène entrant dans la composition du mélange d'équilibre sous la forme de l'expression $v(\sigma_{N_2} + \sigma_{H_2})$. Le nombre de moles des

5-21 mêmes corps dépensé pour la formation de l'ammoniac sera $n_{N_2} = v \cdot {}^1/_2 \sigma_{NH_3}$; $n_{H_2} = v \cdot {}^3/_2 \sigma_{NH_3}$. Ainsi, le nombre total de moles des réactifs primaires contenus dans le mélange réactionnel avant la réaction est égal à

$$n = v(\sigma_{N_2} + \sigma_{H_2}) + \frac{1}{2} v\sigma_{NH_3} + \frac{3}{2} v\sigma_{NH_3} =$$
$$= v(\sigma_{N_2} + \sigma_{H_2} + 2\sigma_{NH_3})$$

Il est à noter que dans le cas I la proportion de l'azote et de l'hydrogène dépensés pour former l'ammoniac est la même que leur proportion contenue dans le mélange initial (stœchiométrique). C'est pourquoi, à tous les stades de la réaction, y compris l'état d'équilibre, la concentration de l'hydrogène reste triple par rapport à la concentration de l'azote. D'où

$$m = 3l \qquad (5.34)$$

En partant des valeurs des concentrations d'équilibre assignées et en mettant en jeu les relations (5.32) et (5.34), on exprime la grandeur n à l'aide de l et K_c pour les cas I et III:

$$n^{I} = v(l + 3l + 2\sqrt{K_c l (3l)^3}) = v(4l + 6l^2\sqrt{3K_c})$$
$$n^{III} = v(0{,}9l + 3 \cdot 1{,}1l + 2\sqrt{K_c \cdot 0{,}9 \cdot (3 \cdot 1{,}1l)^3}) =$$
$$= v(4{,}2l + 6l^2\sqrt{3{,}6K_c})$$

Ces expressions démontrent que pour obtenir les valeurs des pressions d'équilibre prescrites par l'énoncé, dans le cas III il fallait mettre dans le réacteur une quantité de mélange réactionnel beaucoup plus grande que dans le cas I.

Retournez à l'item 5-7 et choisissez une réponse correcte.

5-22 2. « $\Delta S_{ch} = 152$ J/(°K·mole)».
La réponse est correcte.

Comme on voit de l'exemple considéré dans la question de contrôle, le premier et le dernier terme de l'équation (5.31) peuvent être aisément calculés si pour tous les corps réagissants sont connues la capacité thermique en fonction de la température dans l'intervalle de 0 °K à une valeur donnée T, ainsi que les chaleurs et les températures de transitions de phase observées dans cet intervalle. Toutes ces grandeurs sont susceptibles d'être déterminées expérimentalement. C'est lors de la mesure de la capacité thermique à des températures très basses (jusqu'à 10 °K environ) que l'on se heurte à des difficultés, aussi la trouve-t-on alors à l'aide de la formule de Debye * déduite théoriquement:

$$C_p \approx C_v = 233 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \qquad (5.35)$$

où θ est la température caractéristique de Debye différente pour les corps divers.

Pour un grand nombre de corps les valeurs de θ sont déjà définies et font l'objet des tables de référence.

Il reste à préciser la valeur de $\Delta S_{T=0}$ figurant dans la formule (5.31), c.-à-d. la variation d'entropie du système lors de la réaction chimique se déroulant à 0 °K. En 1906, le chimiste allemand Walter Nernst a émis l'hypothèse suivante:

la variation d'entropie au cours de tous processus, y compris les réactions chimiques évoluant au zéro absolu avec participation des corps purs cristallisés seulement (qui ne sont pas des solutions solides), *est nulle.*

Ce principe a reçu le nom de loi thermique de Nernst. On l'appelle parfois le *troisième principe de la thermodynamique*, ce qui n'est pas tout à fait juste, puisque l'énoncé de la loi thermique est plus spécialisé comparativement aux généralisations qui figurent dans le Ier et le 2e principe de la thermodynamique.

En 1912, Max Planck, en se fondant sur le principe de Nernst et en partant du sens probable de l'entropie a postulé:

au zéro absolu l'entropie de tout corps cristallisé est nulle (rigoureusement parlant, ceci se rapporte aux cristaux dont la structure est parfaite). Plus tard le principe de Nernst et ses déductions ont été confirmées maintes fois par les expériences.

---

* La déduction de cette formule figure dans les cours de physique statistique et de physique du corps solide.

5-22 En mettant en jeu l'énoncé mathématique de la loi thermique

$$\Delta S_{T=0} = 0 \qquad (5.36)$$

et en combinant les équations (5.27), (5.28), (5.30) et (5.31), on obtient définitivement :

$$R \ln K_p = \frac{\overline{Q}_p^\circ}{T} + \int_T^0 \frac{C_p^{\text{init}}}{T} dT +$$

$$+ \int_0^T \frac{C_p^{\text{fin}}}{T} dT + \sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{init}}}{T_{\text{tr.ph.}}} + \sum \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}^{\text{fin}}}{T_{\text{tr.ph.}}} \qquad (5.37)$$

Cette expression permet de ramener la détermination de la constante d'équilibre aux *mesures calorimétriques* des capacités thermiques et des effets thermiques de la réaction chimique et des transitions de phase. Un tel mode de calcul des équilibres chimiques grâce à l'accessibilité des données expérimentales appropriées a trouvé le plus vaste domaine d'application.

Question de contrôle

Les résultats des mesures expérimentales de la capacité thermique de différents corps à une température proche de zéro absolu ont confirmé le principe de Nernst.

Quel est le caractère de la variation de capacité thermique à $T \to 0$ qui résulte du principe de Nernst?

1. $\lim\limits_{T \to 0} C = 0$ 5-25
2. $\lim\limits_{T \to 0} C = \infty$ 5-20
3. $\lim\limits_{T \to 0} C = C_0$ (constante différente pour les corps divers) 5-18

5-23 1. « $\sigma^{II}_{NH_3} > \sigma^{III}_{NH_3} > \sigma^{I}_{NH_3}$ ».
La réponse n'est pas correcte.

On peut le démontrer en comparant $\sigma^{II}_{NH_3}$ et $\sigma^{III}_{NH_3}$. Les concentrations d'équilibre de l'azote, de l'hydrogène et de l'ammoniac pour chacun des cas envisagés doivent être en un rapport déterminé qui est caractérisé par la constante d'équilibre chimique

$$K_c = \frac{\sigma^2_{NH_3}}{\sigma_{N_2} \cdot \sigma^3_{H_2}}$$

En partant de ce rapport, on peut considérer la grandeur σ_{NH_3} comme une fonction des concentrations d'équilibre de l'azote et de l'hydrogène

$$\sigma_{NH_3} = \sqrt{K_c \sigma_{N_2} \sigma^3_{H_2}} \qquad (5.38)$$

Si l'on admet que $\sigma^{II}_{NH_3} > \sigma^{III}_{NH_3}$ et que l'on tienne compte de ce que l'équilibre dans les cas comparables sera atteint à la même température, c.-à-d. à la valeur fixe de la constante K_c, on pourra, en utilisant (5.38), écrire une inégalité:

$$\sigma^{II}_{N_2} (\sigma^{II}_{H_2})^3 > \sigma^{III}_{N_2} (\sigma^{III}_{H_3})^3$$

Néanmoins, il est aisé de se convaincre qu'une telle inégalité ne correspond pas aux valeurs des concentrations d'équilibre $\sigma^{II}_{N_2} = 1{,}1\ l$; $\sigma^{II}_{H_2} = 0{,}9\ m$; $\sigma^{III}_{N_2} = 0.9\ l$; $\sigma^{III}_{H_2} = 1{,}1\ m$, citées dans l'énoncé.

En mettant en jeu l'expression de la constante d'équilibre chimique, déduite à l'aide des concentrations d'équilibre, choisissez dans l'item 5-7 une réponse correcte.

5-24 3. « Le taux de transformation diminuera ».

La réponse n'est pas correcte.

Le taux de transformation (voir 5-7) montre quelle quantité de corps initial contenu dans le système est dépensée au cours de la réaction chimique. Lors de la définition du taux de transformation *équilibré*, on se fonde sur ce que l'état d'équilibre chimique est un état final du système réactionnel, c.-à-d., qu'on précise la possibilité maximale d'utilisation des réactifs primaires dans une réaction donnée sous telles ou telles conditions de sa réalisation. L'analyse de l'influence des conditions sur le taux de transformation équilibré permet de déterminer les méthodes d'optimisation des processus technologiques et présente donc un grand intérêt pratique.

La variation du taux de transformation de la vapeur d'eau dans la réaction envisagée dépend explicitement de l'état d'équilibre du système réactionnel: le déplacement de l'équilibre à droite (accroissement de la portion de CO et de H_2 dans le mélange gazeux d'équilibre) fait augmenter le taux de transformation, le déplacement à gauche (accroissement de la portion de H_2O) le diminue. Donc, la réponse choisie signifie que l'élévation de température et la baisse de pression simultanées s'accompagnent d'un déplacement de l'équilibre chimique *à gauche*.

Pour se convaincre de ce que cette affirmation est mal fondée, il suffit de tenir compte de l'effet qui n'est conditionné que par la baisse de pression dans le gazogène (à T = const). La réaction de formation du gaz à l'eau conduit à l'augmentation du nombre de moles dans le système; comme il a été indiqué dans l'item 5-9, l'équilibre d'une telle réaction avec la baisse de pression doit se déplacer *à droite*.

Ainsi, votre réponse ne peut être juste que dans le cas où la variation de température déplace l'équilibre à gauche et plus sensiblement que ne le fait la variation de pression.

En tenant compte de ce que la réaction envisagée se déroule avec absorption de chaleur, déterminez comment variera l'état d'équilibre du système réactionnel lors de la baisse de température et après avoir comparé l'influence de deux paramètres considérés (p et T), choisissez dans l'item 5-16 une réponse correcte.

5-25 1. « $\lim\limits_{T \to 0} C = 0$ ».

La réponse est bonne.

En fait, à partir de l'égalité (3.7) pour les processus se déroulant respectivement sous p = const et à v = = const on trouve que

$$dS_p = \frac{C_p\,dT}{T} \quad \text{et} \quad dS_v = \frac{C_v\,dT}{T}$$

ou

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{et} \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = C_v$$

Selon le postulat de Planck, l'entropie des corps individuels à 0 °K est nulle. Pour $T \to 0$ l'entropie approche de la valeur indiquée de manière graduelle, ce qu'on peut voir en envisageant, par exemple, la formule de Debye (5.35). La dérivée de l'entropie par rapport à la température tendra alors vers zéro. Des relations citées précédemment il ressort que la variation de capacité thermique en fera autant.

La régularité envisagée est à la base du *principe de l'inaccessibilité du zéro absolu* qui, sous la forme simplifiée, peut être énoncé comme suit:

il est impossible de refroidir un corps jusqu'au zéro absolu par extraction de chaleur.

En fait, pour refroidir un corps quelconque, il faut qu'il soit en contact avec un autre corps (agent réfrigérant) dont la température est plus basse. A mesure de l'approche de $T = 0$, la quantité de chaleur qui peut être empruntée par une quantité déterminée de réfrigérant tend vers zéro plus vite que la quantité de chaleur qu'il faut enlever du corps refroidi pour obtenir une baisse déterminée de température. La distinction entre les capacités thermiques du corps refroidi et de l'agent réfrigérant peut être diminuée s'il y a différence entre leurs températures. Mais alors la quantité requise de réfrigérant s'accroît. Ainsi donc, il existe en principe une limite de refroidissement des corps de laquelle on peut s'approcher indéfiniment, mais qui est tout de même infranchissable.

Passez au Chapitre 6 (à la page suivante).

CHAPITRE 6

ÉQUILIBRE DE PHASE DANS LES SYSTÈMES À UN SEUL CONSTITUANT

6.1. Transitions de phase et équilibre de phase

La *transition de phase* est une notion généralisée qui englobe tous les processus attachés au passage du corps d'une phase du système hétérogène à une autre : variation d'état d'agrégation ou de modification cristalline des corps, leur dissolution et précipitation, passage d'un solvant à un autre, transformation des corps ferromagnétiques en paramagnétiques, etc.

Dans le présent chapitre on ne considère les transitions de phase que dans les systèmes homogènes, c.-à-d. ne renfermant qu'un seul corps individuel. De telles transitions de phase sont toujours liées à l'apparition ou à la disparition des corps en état condensé (solide ou liquide). A cause de la compressibilité faible de ces derniers on ne peut réaliser la transition de phase isotherme à volume constant que sous des pressions très hautes. C'est pourquoi les transitions de phase effectuées sous p = const et à T = const ont le plus grand intérêt pratique.

Comme il ressort des conditions générales de spontanéité et d'équilibre des processus thermodynamiques établies précédemment (voir 4-8), la transition de phase sous p = const et à T = const se produira spontanément si alors le potentiel isobare isotherme du système diminue. Soit dn moles de corps passe de la phase α à la phase β. La diminution du potentiel isobare de la première phase sera $G_\alpha \cdot dn$; le potentiel de la deuxième phase s'accroîtra de $G_\beta \cdot dn$ (G_α et G_β sont les potentiels molaires du corps respectivement dans la phase α et β). La variation résultante du potentiel de tout le système est égale à

$$dG = (G_\beta - G_\alpha)\, dn \tag{6.1}$$

Pour le processus spontané $dG < 0$ doit avoir lieu, d'où il résulte que

$$G_\alpha > G_\beta \tag{6.2}$$

La relation (6.2) exprime de façon la plus commode la condition de spontanéité de la transition de phase,

car elle permet de se limiter à la confrontation des potentiels isobares molaires des deux phases sans envisager le système global.

Ainsi, si à température et sous pression données le potentiel thermodynamique d'une mole de corps dans un état d'agrégation (modification cristalline) est plus grand que celui en un autre état, ce corps tendra à passer du premier état au deuxième.

Le cas limite est l'égalité

$$dG = 0 \quad \text{ou} \quad G_\alpha = G_\beta$$

qui correspond à l'*équilibre de phase*. Elle a lieu en tout moment du processus d'équilibre qui consiste à diminuer la quantité de corps dans une phase et à augmenter sa quantité dans l'autre. Naturellement, il est utile d'envisager la transition de phase d'équilibre jusqu'à ce que le système renferme à la fois les deux phases.

Pour illustrer les différences qui peuvent exister entre les transitions de phase hors d'équilibre (spontanées) et celles d'équilibre, il faut recourir à la figure 6.1. Cette figure représente, pour un corps susceptible de former les phases α et β, les potentiels isobares en fonction de la température, correspondant à l'un et l'autre état. L'angle d'inclinaison des courbes $G_\alpha = f(T)$ et $G_\beta = f(T)$ est différent; en vertu de l'équation (4.10) il est défini par une valeur de l'entropie inégale pour les phases α et β. Donc, ces courbes ne peuvent avoir qu'un seul point commun où $G_\alpha = G_\beta$. Un tel point détermine la température de transition de phase d'équilibre (équilibre de phase) $T_{\text{tr.ph}}$ correspondant à une pression donnée.

Dans le cas de la même pression mais d'une température plus basse T_1 la phase β peut exister seulement comme phase métastable; le passage intégral du corps à la phase α, montré dans la figure 6.1 par une flèche sortant du point *1*, correspond à l'équilibre stable du système. De manière analogue, pour $T_2 > T_{\text{tr.ph}}$, la phase α existera comme phase métastable. (Les portions des courbes correspondant à l'état métastable du corps sont représentées en pointillé.)

La forme des courbes données fig. 6.1 correspond aux *transitions de phase du premier ordre* qui se distinguent par ce que la variation des dérivées premières du potentiel isobare au cours des transitions d'équilibre se fait par sauts:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = V$$

Parmi ces transitions on note la fusion, l'évaporation,

la sublimation, les transformations polymorphes (allotropiques).

Aux *transitions de phase d'équilibre du deuxième ordre* correspond l'égalité non seulement des potentiels isobares mais aussi de leurs dérivées premières dans les phases

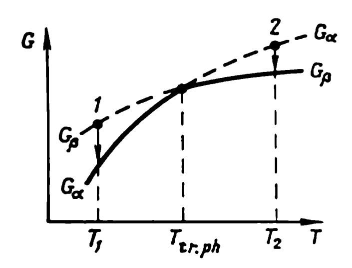


Fig. 6.1. Schéma de transitions de phase d'équilibre et hors d'équilibre du premier ordre

coexistantes. Lors de cette transition la dérivée seconde (capacité thermique) subit la variation par sauts. Le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique en peut servir d'exemple.

Question de contrôle

Déterminer la relation qui existe entre les potentiels isobares molaires de l'eau G_{eau} et de la vapeur d'eau (dans l'air) G_v dans les conditions normales: température de 20 °C et humidité relative d'air de 65 %.

1. $G_v > G_{eau}$ **6-5**
2. $G_v = G_{eau}$ **6-12**
3. $G_v < G_{eau}$ **6-10**

6-2 2. « Variante II ».
C'est faux!

Il est aisé de s'en convaincre en mettant en jeu la résolution de la question de contrôle de l'item 4-17. Il en résulte que la modification orthorhombique du soufre à 25 °C est stable. Le domaine de modification stable doit se trouver dans le diagramme plus à gauche du triangle curviligne *BCD*, car $t_B = 95{,}4$, ce qui dépasse 25 °C. Deux domaines situés plus à gauche du triangle sont partagés par une ligne *AB*; la valeur du domaine inférieur de S_v dans la variante que vous avez choisie est juste. En effet, la baisse de pression à une certaine température (ne dépassant pas la température critique t_{cr}) doit faire passer le système en état gazeux. Ainsi, le domaine de S_o ne peut se trouver qu'au-dessus de la courbe *AB*.

Après avoir déterminé les valeurs de tous les domaines dans le diagramme, vérifiez votre conclusion sur la disposition des domaines de S_o et S_m en mettant en jeu le principe de déplacement des équilibres et les données suivantes sur la densité du soufre solide dans ses deux modifications à la même température: pour le soufre orthorhombique 2,07 et monoclinique, 1,96.

Ensuite, passez à l'item 6-4 et choisissez sur la figure 6.3 une variante de diagramme d'état appropriée.

6-3 1. « $\lambda_{T_1} > \lambda_{T_2}$ ».
La réponse n'est pas correcte.

La vapeur de n'importe quel corps est appelée saturée si, à une température donnée, elle est (ou peut être) en équilibre avec le même corps solide ou liquide. Ainsi, la pression de vapeur saturée n'est rien d'autre que la pression d'équilibre de la transition de phase (évaporation) à une température donnée.

Comme il résulte de l'énoncé, les pressions p_1 et p_2 ne dépassent pas 10^5 Pa. Dans le cas de telles pressions on peut considérer la vapeur saturée comme un gaz parfait, ainsi que négliger le volume molaire du corps en état condensé comparativement au volume molaire de la vapeur. Ceci permet de mettre en jeu l'équation de Clausius-Clapeyron (6.6) sous sa forme simplifiée. A l'aide de cette équation il ne sera pas difficile de découvrir l'erreur commise et de choisir dans l'item 6-10 une réponse correcte.

3. « $T_1 > T_2 > T_3$; $T_{cr} = T_2$ ».
La réponse est bonne.

6.3. Diagrammes d'états des corps individuels

Comme il a été indiqué plus haut, à toutes transitions de phase d'équilibre correspond l'interdépendance déterminée des paramètres auxquels une telle transition est possible. Cette dépendance est habituellement déterminée par voie expérimentale et représentée graphiquement en coordonnées p, T (fig. 6.4). Les coordonnées p, V (fig 6.5) ou T, V sont utilisées plus rarement; dans les deux derniers cas on caractérise la variation de température et de pression en portant sur le graphique respectivement les séries d'isothermes et d'isobares.

Dans la figure 6.4 n'est montrée qu'une seule forme de transition de phase (liquide-vapeur); si l'on porte sur ce graphique les courbes analogues des autres transitions de phase possibles pour un corps donné dans le même domaine des paramètres (solide-vapeur, solide-liquide, transformation polymorphe), on obtiendra le *diagramme d'états* ou *diagramme de phase* du système à un constituant.

A titre d'exemple, la fig. 6.2 représente schématiquement (sans observation rigoureuse de l'échelle) le diagramme d'état de l'eau jusqu'aux pressions de $2 \cdot 10^8$ Pa.

La courbe OK décrit l'équilibre liquide-vapeur déjà envisagé. Il est évident que les systèmes se trouvant à une certaine température t_1 et sous une pression dépassant celle d'équilibre de transition de phase p_1 ne doivent contenir qu'une seule phase, le liquide. De la même manière, les systèmes se trouvant sous pression $p < p_1$ et à t_1 représenteront la vapeur.

On peut s'assurer de façon analogue que toutes les autres lignes de transitions de phase délimitent dans le diagramme des domaines homogènes dont la valeur est indiquée sur la figure 6.2. Ainsi, la ligne OB qui correspond à l'équilibre glace I-liquide (courbe de fusion ou de cristallisation) sert de limite des domaines avec les valeurs de p et de t auxquelles l'eau ne peut être que solide ou liquide.

Le coefficient angulaire négatif de la ligne OB caractérise la particularité spécifique de l'eau: augmentation du volume lors du durcissement. Une telle allure de la courbe de fusion correspond à l'équation de Clausius-Clapeyron (6.5):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\text{tr.ph.}}}{T\Delta V}$$

6-4 En envisageant, pour fixer les idées, la fusion (le résultat ne variera pas si l'on considère le processus inverse, la cristallisation), on trouve que $\lambda_{tr.ph.} > 0$, d'où

$$\frac{dp}{dT} < 0$$

On voit dans la figure 6.2 les domaines qui correspondent aux trois différentes modifications cristallines de la glace, en somme on en connaît 6 pour H_2O (trois autres

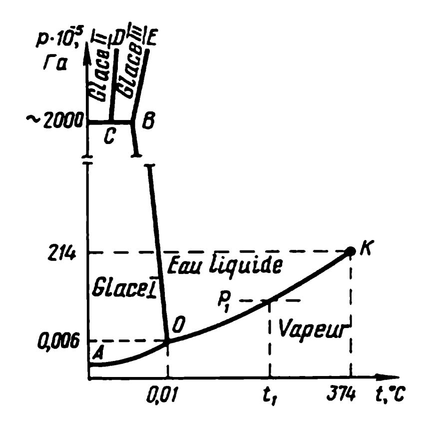


Fig. 6.2. Diagramme d'états de l'eau en coordonnées p, t (schéma)

modifications ne peuvent exister que sous des pressions dépassant $2 \cdot 10^8$ Pa). La reconstruction de la structure cristalline de la glace sous des pressions élevées (passage glace I-glace II) conduit à la variation de l'inclinaison de la courbe de fusion OBE dans le point B. Ceci témoigne de ce que la formation de la glace II à partir de l'eau liquide s'accompagne d'une diminution de volume, ce qui est d'ailleurs caractéristique de la plupart des corps sous toutes les pressions, et non pas d'une augmentation de volume.

Les points O, B et C, correspondant aux points d'intersection de deux lignes des équilibres de phase et, donc, situés à la fois à la limite de trois domaines homogènes, sont appelés *points triples*. Par exemple, au point O la coexistence de l'eau liquide, de la vapeur et de la glace I est possible. Les coordonnées de ce point sont indiquées dans le diagramme. On voit dans la figure 6.2 que sur le diagramme d'état d'un système à un constituant, il n'y a pas de domaines (points) dans lesquels le nombre de phases coexistantes peut être égal à 4 ou plus.

Les valeurs familières des points de fusion (0 °C) et d'ébullition (100 °C) de l'eau ne sont pas dégagées sur le

diagramme 6.2, car ceci n'est qu'un cas particulier des équilibres de phase correspondants sous $p \approx 10^{-5}$ Pa.

L'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur dans les conditions atmosphériques, quand la phase gazeuse n'est pas celle à un constituant, est possible à toute température dans l'intervalle de 0,0076-100 °C et sous une pression partielle correspondante (située sur la courbe *OK*) de la vapeur d'eau dans l'intervalle de $(0{,}006\text{-}0{,}98) \times \times 10^5$ Pa. La limite supérieure de ces intervalles est conditionnée par ce que la pression partielle de vapeur devient égale à la pression extérieure (atmosphérique). Si la pression extérieure est maintenue fixe, la vapeur formée déplace totalement l'air du récipient rempli d'eau et le système devient unitaire. C'est pourquoi à 100 °C, la transition de phase (ébullition) se produira à T = const. Pour une température plus élevée le maintien de l'équilibre entre la phase liquide et la vapeur devient impossible, car la pression de vapeur d'eau avec l'augmentation de température s'accroîtra, mais elle ne pourra dépasser la pression atmosphérique dans le récipient qui communique librement avec le milieu.

Ainsi, le terme d'*ébullition* appliqué aux systèmes à un et à plusieurs constituants a un sens tout différent: pour les premiers systèmes ce terme signifie l'évaporation sous des pressions différentes et à des températures correspondant à ces pressions, et pour les deuxièmes la formation de vapeur à une certaine température déterminée, quand la pression partielle du constituant s'évaporant devient égale à la pression extérieure sur le système.

Question de contrôle

La figure 6.3 représente un diagramme d'état du soufre, les valeurs des domaines homogènes sur deux dessins n'étant pas exactes. Compte tenu de ce qu'aux points B, C et D du diagramme correspondent les températures $t_B = 95{,}4$, $t_C = 120$ et $t_D = 151$ °C, il faut choisir une variante de diagramme juste (les données nécessaires sur les modifications cristallines du soufre sont citées dans la question de contrôle de l'item 4-17).

1. Variante I — 6-13
2. Variante II — 6-2
3. Variante III — 6-8

6-4

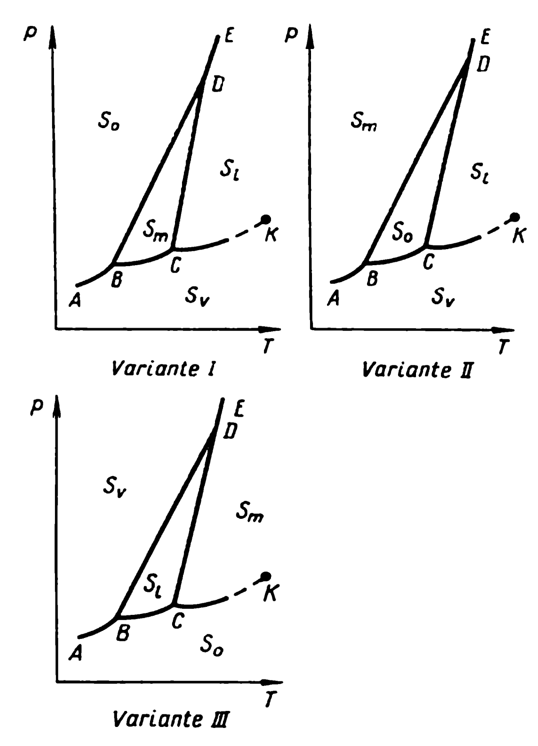


Fig. 6.3. Diagramme schématique d'états du soufre (il n'y a qu'une variante qui est bonne):

S_o — soufre orthorhombique } phases solides
S_m — soufre monoclinique }
S_l — soufre liquide
S_v — soufre à l'état vapeur

6-5 1. « $G_v > G_{eau}$ ».

La réponse n'est pas correcte.

En fait, si la relation choisie était juste, le passage de l'eau de l'état vapeur à l'état liquide s'accompagnerait d'une diminution de son potentiel isobare isotherme, ce qui aboutirait, à son tour, à la diminution du potentiel isobare du système envisagé, constitué de l'eau (liquide) et de l'air humide (rigoureusement parlant, pour la vapeur d'eau qui entre dans le mélange gazeux, il faudrait mettre en jeu le potentiel chimique, cependant dans le cas de la pression normale les constituants de l'air atmosphérique peuvent être considérés comme des gaz parfaits pour lesquels les potentiels chimiques équivalent aux potentiels isobares molaires, voir 4-11).

Ainsi, la réponse choisie fait voir la possibilité de condensation spontanée de la vapeur d'eau à partir de l'air dont l'humidité relative est inférieure à 100 %. En fait, on observe le phénomène inverse, l'évaporation d'eau (« séchage »).

Choisissez dans l'item 6-1 une autre réponse.

6-6 2. « $T_3 > T_2 > T_1$; $T_{cr} = T_2$».
La réponse n'est pas exacte.

Le choix de la température critique T_2 est bien justifié: l'isotherme correspondant à T_2 est intermédiaire entre les isothermes de type T_3 ayant une aire (ab) et les isothermes de type T_1 qui n'ont pas de telle aire. La présence d'une aire horizontale (p = const) signifie qu'à la même température et sous la même pression le corps peut avoir le volume molaire (spécifique) différent. C'est l'indice caractéristique de la transition de phase, car les phases dans ce cas sont suffisamment distinctes (suivant le volume molaire).

Pourtant, le rapport des températures que vous avez indiqué n'est pas juste.

Pour s'en convaincre, il suffit de suivre la variation de volume du corps en un état d'agrégation quelconque due à l'élévation de température sous p = const.

Passez à l'item 6-7 et choisissez une réponse plus juste.

2. « $\lambda_{T_1} = \lambda_{T_2}$ ».
La réponse est correcte.

En coordonnées classiques la relation entre la température et la pression de vapeur saturée pour l'équilibre de phase vapeur-liquide a la forme représentée fig. 6.4. A mesure que s'élèvent la température et la pression équilibrées, la différence dans l'état énergétique des molécules de l'une et de l'autre phase diminue. La différence des enthalpies $\Delta H = \lambda_{\text{tr. ph}}$ et des volumes molaires ΔV

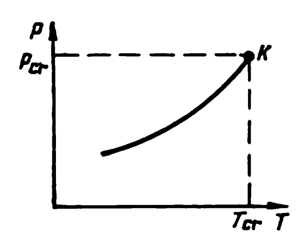


Fig. 6.4. Caractère de la relation entre la température et la pression dans le système équilibré à un constituant, renfermant des phases gazeuse et liquide

diminue respectivement. Pour une certaine valeur de la pression et de la température ΔH et ΔV deviennent simultanément égales à zéro et la relation

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

n'existe plus. Dans la figure 6.4 à ce cas correspond le *point critique K* dont la position est déterminée par la *pression critique* p_{cr} et par la *température critique* T_{cr}.

Il est évident que sous pression $p > p_{\text{cr}}$ on ne peut indiquer la température et à la température $T > T_{\text{cr}}$ on ne peut indiquer la pression de la transition de phase liquide-vapeur, c.-à-d. que ces états deviennent indiscernables. Il est d'usage d'appeler *gaz* les corps se trouvant à la température surcritique. Aucune élévation de pression à cette température ne fait pas se transformer le gaz en liquide.

Le terme de *vapeur* est applicable aux corps dont la température est inférieure à la température critique et qui se transforment en liquide par une élévation appropriée de pression à la même température. En vertu des traditions cette distinction très nette des termes est parfois violée. On dit, par exemple, « vapeur d'eau surcritique » ou « gaz carbonique surcritique », bien que dans les conditions normales la température de CO_2 soit

6-7 inférieure à la température critique. S'il s'agit des phases d'un système hétérogène, on met en jeu le terme unique de « phase gazeuse » indépendamment du rapport entre la température du système et la température critique du corps présent dans cette phase.

Question de contrôle

La figure 6.5 représente l'aspect typique de la dépendance du volume molaire (spécifique) du corps par rapport à la pression à des températures différentes T_1, T_2 et T_3.

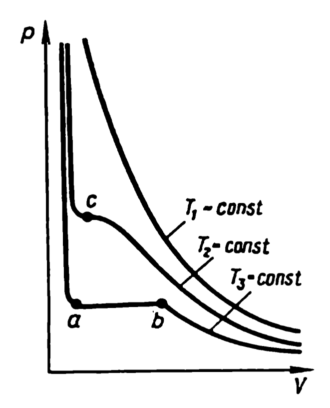


Fig. 6.5. Isothermes typiques des corps pour le domaine des paramètres dans lequel le corps peut être en état liquide et gazeux

Le domaine des valeurs de p, V et T représenté dans le diagramme englobe les conditions dans lesquelles le corps peut être en phase gazeuse et (ou) liquide. Il faut déterminer laquelle parmi les températures est plus haute et laquelle est critique.

1. $T_1 > T_2 > T_3$; $T_{cr} = T_3$ — 6-11
2. $T_3 > T_2 > T_1$; $T_{cr} = T_2$ — 6-6
3. $T_1 > T_2 > T_3$; $T_{cr} = T_2$ — 6-4

6-8 3. « Variante III ».

La réponse n'est pas correcte.

Faites attention à ce que dans cette variante la courbe *CK* qui se termine par un point critique *K* sépare les domaines de S_m et S_0 correspondant à l'état solide du soufre. Le fait que la courbe *CK* n'a pas de prolongement signifie la possibilité de passage progressif d'une modification cristalline du soufre à une autre (dans le domaine situé plus à droite du point *K*), c.-à-d. qu'on est amené à supposer qu'il existe une série continue des structures intermédiaires dans la constitution des cristaux du soufre monoclinique et orthorhombique. Il va de soi qu'une telle supposition est irréelle.

Ce que la variante choisie n'est pas bonne, on peut se convaincre d'autre manière. Il ressort immédiatement de la variante III que le passage du soufre de l'état solide (S_0) à l'état gazeux (S_v) à température constante peut être dû à l'élévation de pression dans le système: à la ligne *AB* caractérisant les conditions d'équilibre d'un tel passage le domaine de la vapeur est adjacent du côté des hautes pressions et le domaine du soufre orthorhombique du côté des basses pressions. Mais ceci contredit le principe de déplacement des équilibres.

En réalité, pour élever la pression dans le système, il faut diminuer son volume. Si le système en équilibre renferme des phases solide et gazeuse, il s'y produira, en vertu du principe de déplacement des équilibres, des modifications empêchant la pression de s'accroître. Pour un système donné ces modifications ne peuvent consister qu'à réduire la quantité de vapeur dépensée pour obtenir une quantité supplémentaire de phase solide, c.-à-d. que le processus inverse à la sublimation évoluera. Quand toute la vapeur sera disparue dans ce processus et le système deviendra monophasé, la compression ultérieure s'accompagnera d'une élévation de pression dans le système. Ainsi, du principe de déplacement des équilibres il ressort que l'élévation de pression ne peut être combinée qu'avec une transition de phase lors de laquelle on obtient une phase à volume spécifique inférieur (dans ce cas $S_v \rightarrow S_0$) à partir d'une phase à volume spécifique supérieur.

Retournez à l'item 6-4 et analysez d'autres variantes de diagrammes de la figure 6.3. Afin de choisir une variante juste, il faut préciser quelle doit être la disposition mutuelle des domaines correspondant à deux modifications cristallines du soufre. Vérifiez si la résolution est juste en tenant compte du principe de déplacement des

6-8 équilibres et en mettant en jeu les données suivantes sur la densité des modifications du soufre à la même température: 2,07 pour le soufre orthorhombique et 1,96 pour le soufre monoclinique.

6-9 3. « $\lambda_{T_1} < \lambda_{T_2}$ ».
La réponse n'est pas correcte.

La vapeur d'un corps quelconque est appelée saturée si, à une température donnée, elle est (ou peut être) en équilibre avec le même corps en état solide ou liquide. Ainsi, la pression de vapeur d'eau n'est rien d'autre que la pression d'équilibre de transition de phase (évaporation) à une température donnée.

Comme il découle du problème, les pressions p_1 et p_2 ne dépassent pas 10^5 Pa. Dans le cas de telles pressions on peut considérer la vapeur saturée comme un gaz parfait, ainsi que négliger le volume molaire du corps en état condensé devant le volume molaire de la vapeur. Ceci permettra de mettre en jeu l'équation de Clausius-Clapeyron (6.6) sous sa forme simplifiée. A l'aide de cette équation il sera aisé de découvrir une erreur commise et de choisir dans l'item 6-10 une réponse correcte.

3. « $G_v < G_{eau}$ ».
C'est vrai.

Il est important de souligner qu'il s'agissait dans la question de contrôle du système renfermant l'air dont l'humidité relative est inférieure à 100 %. Autrement dit, la teneur en vapeur d'eau de l'air est inférieure à celle requise pour obtenir l'équilibre avec de l'eau liquide à une température donnée, c.-à-d. que la pression partielle de vapeur est inférieure à celle d'équilibre. Dans ces conditions la transformation de l'eau en vapeur fait diminuer le potentiel isobare du système et, de ce fait, représente le phénomène spontané.

Il est aisé de voir la correspondance qui existe entre le sens de la transition de phase et le principe de déplacement des équilibres (voir 5-19) : le système « tend » à élever la pression de vapeur d'eau jusqu'à la valeur d'équilibre. En vertu dudit principe, la pression d'équilibre de vapeur n'est pas la même à des températures différentes. Par exemple l'élévation de température s'accompagnera d'un accroissement de pression à la suite de l'évaporation d'une quantité d'eau supplémentaire ; de plus, on dépensera une partie de chaleur fournie sous forme de chaleur de vaporisation.

Cependant, le principe de déplacement des équilibres n'indique que le *sens* dans lequel variera la pression d'équilibre lors du changement de température (ou *vice versa*). On va maintenant préciser la relation *quantitative* entre ces paramètres.

6.2. Relation entre la température et la pression à l'équilibre de phase

Considérons un système hétérogène équilibré à un constituant, renfermant des phases α et β. Supposons que sous l'action perturbatrice infinitésimale ait lieu la variation de température et de pression du système de dT et dp respectivement. De plus, une certaine quantité de corps a passé d'une phase à une autre, de sorte que le potentiel isobare isotherme de la phase α est diminué de dG_α et le potentiel de la phase β s'est accru de dG_β.

La variation totale du potentiel du système dans le cas de faibles écarts de l'état d'équilibre stable doit être nulle :

$$dG = dG_\beta - dG_\alpha = 0 \quad (6.3)$$

d'où il résulte que

$$dG_\alpha = dG_\beta \quad (6.4)$$

Remplaçant les grandeurs dG_α et dG_β par leurs valeurs trouvées à l'aide de la formule (4.8), on obtient:

$$-S_\alpha\, dT + v_\alpha\, dp = -S_\beta\, dT + v_\beta\, dp$$

ou après les transformations:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta v}$$

où ΔS est la variation d'entropie lors du passage du corps de la phase α à la phase β; Δv, la variation de volume du système au cours de ce passage.

Si l'on se limite à envisager les transitions de phase sous p = const et à T = const, alors, en vertu de (3.18), on obtient:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Les grandeurs ΔS, ΔH et Δv se rapportent à une quantité de corps déterminée passant de la phase α à la phase β. Pour plus de commodité, on admet que cette quantité est égale à 1 mole. Alors

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{\lambda_{\text{tr.ph}}}{T}; \quad \Delta v = \Delta V$$

et définitivement

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\text{tr.ph}}}{T\Delta V} \tag{6.5}$$

où $\lambda_{\text{tr.ph}}$ est la chaleur molaire de transition de phase; ΔV, la différence des volumes molaires du corps dans les phases β et α.

La relation (6.5) appelée *équation Clausius-Clapeyron* démontre le caractère de l'interdépendance de la température et de la pression auxquelles la transition de phase d'équilibre est possible.

Pour l'évaporation (la condensation) aux basses pressions l'équation (6.5) peut être simplifiée si l'on tient compte de ce que le volume molaire de la vapeur dépasse sensiblement celui du liquide:

$$\Delta V = V_v - V_l \approx V_v$$

et si l'on considère la vapeur comme un gaz parfait, c.-à-d. que

$$V_v = \frac{RT}{p}$$

Dans ce cas on obtient:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{\text{tr.ph}}}{RT^2}$$

 ou

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = -\frac{\lambda_{tr.ph}}{R} \tag{6.6}$$

Dans l'intervalle de températures limité on peut considérer la chaleur de transition de phase comme étant indépendante de la température, ce qui permet d'intégrer l'équation (6.6) de p_1, T_1 à p_2, T_2

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda_{tr.ph}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6.7}$$

Dans les limites d'un intervalle de températures donné cette relation permet de calculer la pression d'équilibre p_2 de transition de phase à une certaine température T_2, si la pression p_1 correspondante pour la température T_1 et la chaleur de transition de phase sont connues. On peut calculer de façon analogue T_2 à partir de T_1 et $\lambda_{tr.ph}$ connues.

Si l'on ne peut négliger la relation $\lambda_{tr.ph} = f(T)$ on fait appel à la méthode graphique ou à une autre méthode de détermination de l'intégrale

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \lambda_{tr.ph} d\left(\frac{1}{T}\right) \tag{6.8}$$

Question de contrôle

La figure 6.6 représente la dépendance de la pression de vapeur saturée par rapport à la température, donnée en coordonnées $\lg p = f(1/T)$. Pour certains corps les

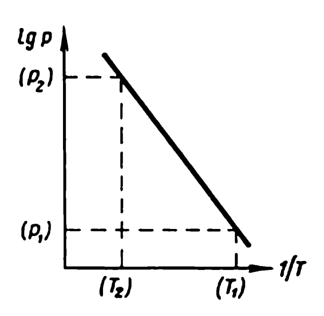


Fig. 6.6. Caractère de la relation $\lg p = f(1/T)$ pour l'éthane

données expérimentales permettent de décrire cette dépendance par une droite (voir fig. 6.6). Par exemple, pour l'éthane la figure 6.6 est juste dans l'intervalle de

6-10 températures de $T_1 \approx 130$ à $T_2 \approx 180$ °K et dans l'intervalle de pressions de $p_1 \approx 10^3$ Pa à $p_2 \approx 10^5$ Pa.

Déterminer la relation qui existe entre les chaleurs d'évaporation $\lambda_{tr.ph}$ de l'éthane, se rapportant aux températures T_1 et T_2 respectivement (λ_{T_1} et λ_{T_2}).

1. $\lambda_{T_1} > \lambda_{T_2}$ 6-3
2. $\lambda_{T_1} = \lambda_{T_2}$ 6-7
3. $\lambda_{T_1} < \lambda_{T_2}$ 6-9

6-11 1. « $T_1 > T_2 > T_3$; $T_{cr} = T_3$».
La réponse n'est pas correcte.

Le rapport des températures indiqué est exact. En fait, dans le cas d'une pression fixe arbitraire p (horizontale tracée fig. 6.5), l'augmentation de volume (détente thermique) doit correspondre à l'élévation de température du corps en un état d'agrégation quelconque.

Cependant en ce qui concerne le choix de la température critique, vous avez commis une erreur. La valeur de T_3 que vous avez indiquée correspond à la courbe dont le segment droit est disposé entre les points a et b. Cette aire signifie qu'à température constante (le segment se rapporte à l'isotherme) et à pression constante (le segment est parallèle à l'axe des abscisses) les volumes du corps peuvent être très différents. La variation de volume, égale à la valeur finie de ΔV, sous $p = \text{const}$ et à $T = \text{const}$ caractérise la transition de phase bien prononcée, dans le cas envisagé l'évaporation ou la condensation. L'état du corps en phases liquide et gazeuse est d'ailleurs bien discernable, donc T_3 ne peut être la température critique.

Retournez à l'item 6-7 et choisissez une réponse meilleure.

6-12 2. « $G_v = G_{eau}$ ».

La réponse n'est pas juste.

La relation choisie signifie que dans le système considéré l'équilibre de phase est observé [pour la vapeur d'eau qui entre dans le mélange gazeux, il faudrait mettre en jeu le potentiel chimique, cependant sous pression normale les constituants de l'air atmosphérique peuvent être considérés comme des gaz parfaits pour lesquels le potentiel chimique équivaut au potentiel isobare molaire (voir 4-11)], c.-à-d. que la transition de phase spontanée n'est pas possible. Or, pour que cette transition ait lieu, il faut abaisser le potentiel isobare du système.

En réalité, la transition de phase est observée: si l'humidité d'air est inférieure à 100 %, la transformation spontanée de l'eau en vapeur (« séchage ») intervient.

Choisissez dans l'item 6-1 une autre réponse.

6-13 1. « Variante I ».
La réponse est juste.

Passez au Chapitre 7 (à la page suivante).

CHAPITRE 7
ÉQUILIBRE DE PHASE DANS LES SYSTÈMES À DEUX CONSTITUANTS ET PLUS

7.1. Solutions et modes d'expression de leur composition

On appelle *solution* un système homogène renfermant plusieurs constituants, c.-à-d. composé de deux corps individuels et plus.

Dans le cas général, la solution peut avoir tout état d'agrégation : solide, liquide, gazeux. Les solutions solides sont appelées souvent alliages, cependant il convient d'avoir en vue qu'on emploie le terme d'« alliage » au sens plus général, en le rapportant également aux systèmes hétérogènes solides qui représentent un mélange de petits cristaux de composition diverse (aux aciers par exemple). Les solutions en état gazeux sont habituellement appelées mélanges gazeux.

Du point de vue thermodynamique, tous les constituants de la solution sont équivalents, donc leur division en *solvant* et *solutés* porte le caractère conventionnel. On appelle solvant le corps qui est présent dans la solution en excès comparativement aux autres corps, ou bien le corps qui sous forme pure, dans des conditions données, a le même état d'agrégation que celui de la solution (si l'état d'agrégation des autres constituants sous forme pure est différent).

Pour définir l'état d'un système à plusieurs constituants (d'une solution), il ne suffit pas d'assigner les conditions extérieures — température et pression, il est nécessaire également de caractériser quantitativement la composition du système. On utilise ordinairement les caractéristiques quantitatives de la composition suivantes.

1) La *fraction molaire* du *i*-ième constituant N_i est égale au rapport du nombre de moles n_i de ce constituant au nombre total de moles de tous les k constituants présents dans le système :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \ldots + n_k} \qquad (7.1)$$

La fraction molaire peut être exprimée tant en fractions de l'unité qu'en pour cent (dans le dernier cas elle est dénommée *pourcentage molaire*).

Les fractions molaires déterminables par l'équation (7.1) sont les expressions les plus rationnelles de la composition qui se prêtent le mieux aux traitements théoriques des propriétés des solutions puisqu'elles montrent quelle part du nombre total de molécules (atomes) dans le système font les molécules (atomes) d'une espèce déterminée.

Pour le système renfermant k constituants, on peut écrire la relation explicite

$$N_1 + N_2 + \ldots + N_k = 1 \qquad (7.2)$$

d'où il vient que la description complète de ce système exige une prescription des $(k - 1)$ valeurs.

2) La *molalité* d'une solution suivant un constituant quelconque est définie à l'aide d'un nombre de moles de ce dernier par une masse déterminée du solvant. Ce mode d'expression de la composition est utilisé surtout pour les solutions aqueuses; on prend 1000 g (55,51 moles) d'eau comme unité de masse du solvant.

3) La *molarité* est définie à l'aide d'un nombre de moles d'un constituant donné par unité de volume de la solution, 1 litre. Une telle caractéristique de la composition coïncide, par définition, avec la notion de concentration $c_i = n_i/V$, que nous avons envisagée précédemment.

Pour les calculs techniques ces deux derniers modes d'expression de la composition sont commodes.

Du fait qu'il existe des différentes expressions de la composition, il est nécessaire, ayant affaire aux solutions, de prêter attention aux unités que l'on utilise pour indiquer leur composition.

Question de contrôle

Déterminer la relation entre les fractions molaires N_{Ag} et N_{Au} dans l'alliage argent-or renfermant 50 % (suivant la masse) d'or.

1. $N_{Ag} = N_{Au}$ 7-14
2. $N_{Ag} > N_{Au}$ 7-16
3. $N_{Ag} < N_{Au}$ 7-5

7-2 1. « $(\mu_B)_{N_B=0,5} = a$ ».
C'est faux.

Comme on peut le voir aisément dans le diagramme représenté fig. 7.1, la grandeur G, correspondant au point a, représente une valeur de potentiel isobare isotherme de la solution de composition donnée ($N_B = 0{,}5$). Du fait que la solution renferme 2 constituants, son potentiel isobare molaire ne peut coïncider avec le potentiel chimique (ou, ce qui revient au même, avec le potentiel molaire partiel) de l'un des constituants. Le cas où $N_B \to 1$ et $N_A \to 0$, c.-à-d. que la proportion de l'un des constituants dans la solution est infime, fait exception à la règle. Néanmoins, la composition assignée permet d'exclure ce cas de l'étude.

Afin de choisir une réponse juste, il convient de mettre en jeu l'équation (7.30), ayant en vue que dans la figure 7.1 on a mené une tangente par le point M, correspondant à une composition donnée de la solution et situé sur la courbe $G_m = f\,(N_B)$.

Passez à l'item **7-7**.

7-3 1. « $N_B^l = N_B^g$ ».
C'est faux.

Si l'égalité choisie avait lieu, on pourrait écrire, en vertu de l'équation (7.10) et en négligeant l'indice supérieur de $N_B^l = N_B^g$

$$p_B = pN_B \qquad (7.3)$$

D'autre part, en partant de la loi de Raoult (7.18), on aura :

$$p_B = p_B^\circ N_B \qquad (7.4)$$

Les équations (7.3) et (7.4) ne peuvent donner les valeurs identiques de p_B que lorsque la pression totale de vapeur au-dessus de la solution est égale à la pression p_B° de vapeur saturée au-dessus du corps pur B. Cependant, ceci est impossible pour tous $N_B^\circ \neq 1$, car la phase gazeuse renferme également le constituant A, et la pression totale est la somme des pressions partielles

$$p = p_A + p_B \qquad (7.5)$$

Cette somme varie lors de la modification de la composition de la phase gazeuse et, par conséquent, ne peut toujours être égale à la constante p_B°.

Pour choisir une réponse correcte, il y a lieu d'exprimer à l'aide de la loi de Raoult les pressions partielles p_A et p_B par une fraction molaire du constituant B en phase liquide et, en mettant en jeu les équations (7.5) et (7.10), de déduire la formule qui relie les grandeurs p_A°, p_B°, N_B^g et N_B^l :

$$N_B^g = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^\circ N_B^l}{p_A^\circ (1 - N_B^l) + p_B^\circ N_B^l}$$

L'analyse de cette formule, compte tenu du rapport assigné $p_A^\circ > p_B^\circ$, vous permettra de choisir dans l'item 7-4 une réponse juste.

Ainsi, la figure 7.1 représente un procédé graphique simple de détermination du potentiel chimique des constituants d'une solution binaire par mesure du potentiel isobare de cette solution en fonction de sa composition.

7.3. Solutions idéales

Considérons un mélange de gaz parfaits, renfermant k constituants et occupant le volume v. D'après la loi de Dalton, la pression totale de ce mélange est définie par une somme des pressions partielles des constituants

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k \tag{7.6}$$

Remplaçant toutes les pressions partielles par leurs expressions obtenues à l'aide de l'équation de Mendéléev-Clapeyron

$$p_i = n_i \frac{RT}{v} \tag{7.7}$$

on obtient :

$$p = \frac{RT}{v}(n_1 + n_2 + \dots + n_k)$$

Divisant membre à membre l'égalité (7.7) par l'égalité (7.8), il est aisé de se convaincre que le rapport de la pression partielle du i-ième constituant à la pression totale est égal à la fraction molaire de ce constituant dans le mélange gazeux :

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = N_i \tag{7.9}$$

d'où

$$p_i = pN_i \tag{7.10}$$

La substitution de cette valeur de p_i dans l'expression pour le potentiel chimique du gaz parfait (4.49) donne :

$$\mu_i = \mu_i(T) + RT \ln p + RT \ln N_i \tag{7.11}$$

La somme de deux premiers termes de l'expression (7.11) correspond à la valeur G_i° du potentiel isobare du i-ième gaz pris en état pur sous p et à T égales à celles du mélange gazeux (voir 4-14). Donc on peut écrire l'équation (7.11) sous la forme :

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln N_i \tag{7.12}$$

L'équation (7.12) a été déduite pour le mélange de gaz parfaits, c.-à-d. pour la solution gazeuse dont les

 constituants ne sont en interaction entre eux que par collisions élastiques des molécules. Cependant, on peut supposer qu'il existe des systèmes condensés dont le caractère de l'interaction entre les constituants est tout pareil. On obtiendra alors un modèle simplifié au maximum des systèmes à plusieurs constituants dénommé *solution idéale* (solution la plus simple, parfaite).

La détermination rigoureuse de la notion de solution idéale repose sur l'équation (7.12): on admet que cette équation soit juste pour tous les constituants de la solution idéale, indépendamment de l'état d'agrégation de cette dernière (pour la solution gazeuse les notions de solution idéale et de mélange de gaz parfaits coïncident).

Passons maintenant au problème fondamental auquel est consacré le présent chapitre, autrement dit, à l'étude des équilibres de phase. En premier lieu, considérons l'équilibre entre la phase condensée et sa vapeur (phase gazeuse) dans un système à plusieurs constituants le plus simple dont les deux phases représentent des solutions idéales.

Envisageons le cas où tous les constituants de la solution, pris sous la forme pure, peuvent être en état condensé à température et sous pression données. La phase gazeuse d'un tel système est un mélange de vapeurs saturées de corps de la phase condensée dont le nombre de constituants est le même. Du fait que la phase gazeuse est une solution idéale, on peut la considérer comme un mélange de gaz parfaits. Le potentiel chimique du i-ième constituant du mélange gazeux est défini alors par l'équation (4.49):

$$\mu_i^g = \mu_i(T) + RT \ln p_i \qquad (7.13)$$

Quant à la phase condensée qui est également une solution idéale, le potentiel chimique du i-ième constituant doit correspondre à l'équation (7.12):

$$\mu_i^c = G_i^\bullet + RT \ln N_i^c \qquad (7.14)$$

(les indices supérieurs montrent la phase).

Dans les conditions d'équilibre

$$\mu_i^g = \mu_i^c$$

donc, compte tenu des équations (7.13) et (7.14), on obtient

$$\mu_i(T) + RT \ln p_i = G_i^\bullet + RT \ln N_i^c$$

ou, après quelques transformations,

$$RT \ln \frac{p_i}{N_i^c} = G_i^\bullet - \mu_i(T) \qquad (7.15)$$

7-4 Mettons la différence entre les grandeurs G_i° et $\mu_i(T)$, indépendantes de la température et la pression mais non pas de la composition de la solution, sous la forme:

$$G_i^\circ - \mu_i(T) = RT \ln X_i \qquad (7.16)$$

où X_i est la fonction correspondante de T et p.

Après le remplacement du deuxième membre de l'équation (7.15) par la grandeur $RT \ln X_i$ et la réduction, on aura:

$$\ln \frac{p_i}{N_i^c} = \ln X_i$$

d'où

$$p_i = X_i \cdot N_i^c \qquad (7.17)$$

Pour déchiffrer la grandeur X_i, mettons à profit son indépendance de la composition de solution. On prend le cas limite où $N_i^c \to 1$, c.-à-d. que la solution se rapproche par la composition du i-ième constituant pur. Il est évident que la pression partielle de vapeur d'un constituant donné p_i doit approcher de la pression d'équilibre de vapeur du corps pur p_i°. Ainsi, pour $N_i^c = 1$, l'équation (7.17) fournira $p_i = p_i^\circ$. On en déduit que $X_i = p_i^\circ$, et l'équation (7.17) peut être écrite définitivement comme suit:

$$p_i = p_i^\circ N_i^c \qquad (7.18)$$

Cette relation porte le nom de *loi de Raoult*.

Question de contrôle

A une température donnée la pression de vapeur saturée du constituant pur A dépasse celle du constituant pur B ($p_A^\circ > p_B^\circ$). Les constituants A et B forment un système hétérogène constitué de phases liquide et gazeuse.

Déterminer la relation qui existe entre les fractions molaires du constituant B dans les phases liquide et gazeuse.

1. $N_B^l = N_B^g$ 7-3
2. $N_B^l > N_B^g$ 7-10
3. $N_B^l < N_B^g$ 7-12

3. « $N_{Ag} < N_{Au}$ ».

La réponse n'est pas juste.

L'inégalité choisie se rapporte aux masses d'une mole de constituants:

$$M_{Ag} < M_{Au} \tag{7.19}$$

et non pas aux fractions molaires.

Il est aisé de s'en convaincre en prenant l'étude d'une masse arbitraire de solution $m = m_{Ag} + m_{Au}$. Vu que la teneur assignée en l'un des constituants suivant la masse est égale à 50 %, on peut écrire:

$$m_{Ag} = m_{Au} \tag{7.20}$$

En tenant compte du nombre de moles de constituant $n_i = m_i/M_i$ et en mettant en jeu les égalités (7.1), (7.20) ainsi que l'inégalité (7-19), on peut facilement trouver la relation requise entre N_{Ag} et N_{Au}.

Conformément au résultat obtenu, choisissez dans l'item 7-1 une réponse correcte.

7-6 2. « $(\mu_B)_{N_B=0,5} = b$ ».
C'est faux.

Le point b appartient à la courbe $G_m = f(N_B)$ et se trouve à la fois sur la verticale $N_B = 1$ $(N_A = 0)$. Donc, il montre la valeur du potentiel isobare isotherme molaire de la solution dans le cas limite où la « solution » ne renferme qu'un seul constituant B, c.-à-d. que le système est unitaire. Autrement dit, le point b correspond au potentiel isobare molaire du constituant pur B :

$$b = G_B^{\bullet}$$

Il est nécessaire de trouver le potentiel chimique de B en solution pour lequel la fraction molaire de ce constituant est égale à 0,5.

Pour choisir une réponse bonne, il convient de mettre en jeu l'équation (7.30).

Passez à l'item 7-7.

1. « Le terme « partiel » a le même sens dans les expressions « grandeur molaire partielle » et « pression partielle ».
C'est vrai.

Considérons avec plus de détails les potentiels thermodynamiques molaires partiels.

Dans le cas de la pression et de la température constantes le potentiel isobare isotherme de la solution ne dépend que du nombre de moles de constituants formant la solution. En particulier, pour la solution binaire G est la fonction de deux variables

$$G = f(n_A, n_B)$$

dont la différentielle totale est de la forme:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{p,\,T,\,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p,\,T,\,n_A} dn_B \qquad (7.21)$$

Les dérivées partielles par rapport à n_A et à n_B dans le deuxième membre de cette expression représentent des potentiels chimiques des constituants correspondants (voir 4-11), on peut donc transformer l'égalité (7.21):

$$dG = \mu_A\, dn_A + \mu_B\, dn_B \qquad (7.22)$$

Le potentiel isobare isotherme d'une portion de la solution composée de dn_A moles de A et de dn_B moles de B, en vertu de (7.48), peut être exprimé également à l'aide des potentiels isobares molaires partiels des constituants $\bar{G}_A$ et $\bar{G}_B$:

$$dG = \bar{G}_A\, dn_A + \bar{G}_B\, dn_B \qquad (7.23)$$

En comparant les équations (7.22) et (7.23), il est aisé d'en venir à la conclusion que le potentiel isobare isotherme molaire partiel de n'importe quel constituant de la solution n'est rien d'autre que le potentiel chimique de ce constituant:

$$\bar{G}_A \equiv \mu_A \quad \text{et} \quad \bar{G}_B \equiv \mu_B$$

En introduisant dans l'équation (7.48) les potentiels chimiques, on obtient:

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \qquad (7.24)$$

La différentielle totale de cette expression (sous p = const et à T = const) est de la forme:

$$dG = \mu_A\, dn_A + n_A\, d\mu_A + \mu_B\, dn_B + n_B\, d\mu_B \qquad (7.25)$$

Si l'on déduit membre à membre de l'égalité (7.25) l'égalité (7.22), on obtient une équation différentielle

qui relie les potentiels chimiques des constituants d'une solution binaire entre eux:

$$n_A \, d\mu_A + n_B \, d\mu_B = 0 \qquad (7.26)$$

C'est l'une des *équations* dites de *Gibbs-Duhem*. On peut l'établir également en considérant le potentiel isochore isotherme de la solution [en partant de l'équation (7.47)], vu que, comme il est indiqué dans 4-11,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{\substack{p,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\substack{p,\, T,\, n_1,\, \ldots,\, n_k \\ (\text{sauf } n_i)}}$$

d'où

$$\mu_i \equiv \overline{G}_i \equiv \overline{F}_i$$

Quant aux autres équations de Gibbs-Duhem, elles relient les volumes molaires partiels, les entropies et autres grandeurs extensives des constituants de la solution.

En se fondant sur les équations (7.24) et (7.26), on peut déduire une formule commode pour la détermination pratique du potentiel chimique du constituant d'une solution binaire.

Remplaçons dans l'équation (7.26) les nombres de moles n_A et n_B par des fractions molaires leur proportionnelles:

$$N_A \, d\mu_A + N_B \, d\mu_B = 0$$

En admettant que les différentielles $d\mu_A$ et $d\mu_B$ figurant dans cette équation reflètent les variations de potentiels chimiques liées à la modification de la composition du système, on les remplace par des dérivées correspondantes par rapport à la composition (pour le système binaire la composition peut être prescrite par une fraction molaire de l'un des constituants seulement, N_B par exemple, voir 7-1):

$$N_A \frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} + N_B \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} = 0 \qquad (7.27)$$

Dans l'équation (7.24) remplaçons également les nombres de moles par des fractions molaires, la divisant membre à membre par une somme $(n_A + n_B)$:

$$G_m = \frac{G}{n_A + n_B} = N_A \mu_A + N_B \mu_B \qquad (7.28)$$

La grandeur G_m représente un potentiel isobare d'*une mole de solution*.

7-7 Différentions l'équation (7.28) par rapport à N_B:

$$\frac{\partial G_m}{\partial N_B} = \frac{\partial N_A}{\partial N_B}\mu_A + \frac{\partial \mu_A}{\partial N_B}N_A + \mu_B + \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B}N_B$$

En vertu de (7.27), la somme du second et du quatrième terme dans le deuxième membre est nulle. On obtient la valeur de la dérivée $\partial N_A/dN_B = -1$ en différentiant l'égalité $N_A + N_B = 1$. Ainsi, il résulte des équations (7.27) et (7.28) que

$$\frac{\partial G_m}{\partial N_B} = \mu_B - \mu_A \qquad (7.29)$$

Déterminons la valeur de μ_A à partir de l'équation (7.28):

$$\mu_A = \frac{G_m - N_B\mu_B}{1 - N_B}$$

et la substituons dans (7.29). Après quelques transformations on obtient l'expression définitive:

$$\mu_B = G_m + (1 - N_B)\frac{\partial G_m}{\partial N_B} \qquad (7.30)$$

Question de contrôle

La figure 7.1 représente sous la forme générale le potentiel isobare molaire G_m d'une solution en fonction de la fraction molaire du constituant B. Quelle valeur

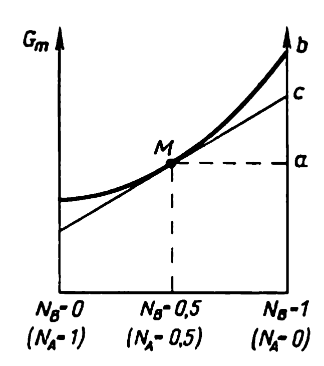


Fig. 7.1. Potentiel isobare isotherme molaire d'une solution en fonction de sa composition

parmi celles indiquées dans le diagramme (a, b, ou c) correspond au potentiel chimique de B pour $N_B = 0{,}5$?

1. $(\mu_B)_{N_B=0,5} = a$ 7-2
2. $(\mu_B)_{N_B=0,5} = b$ 7-6
3. $(\mu_B)_{N_B=0,5} = c$ 7-4

3. « Pour $N_B^c \gg 0$ ».
La réponse n'est pas bonne.

Vous avez mal interprété la condition de valabilité de la loi de Henry ou mal compris les modes d'expression de la composition de la solution. Il faut sans doute répéter la matière étudiée du présent chapitre.

La réponse choisie signifie que l'équation (7.33) peut être juste dans le cas de la teneur élevée en constituant B d'une solution en état condensé. En particulier, on y rapporte le cas où $N_B^c = 1$, c.-à-d. que le système ne renferme que B. Mais ceci aboutit à l'absurde, puisque le constituant B pur dans des conditions données ne peut former une phase condensée.

L'équation (7.33) se distingue de (7.32) par ce qu'au lieu de la fraction molaire N_B^c, on y met en jeu la concentration c_B (l'indice « c » est omis du fait qu'il est clair que cette caractéristique ne se rapporte qu'à la phase condensée, la phase gazeuse étant considérée comme renfermant le *seul* constituant B). On peut passer de N_B^c à c_B de la manière suivante:

$$N_B^c = \frac{n_B}{n_A + n_B} = v\frac{n_B/v}{n_A + n_B} = \frac{v}{n_A + n_B} c_B = V \cdot c_B$$

La substitution de cette expression de N_B^c dans (7.32) fournit:

$$Vc_B = \gamma_B p$$

ou

$$c_B = \frac{\gamma_B}{V} p = \gamma_B' p$$

Ici V est le volume d'une mole de solution qui, en vertu de (7.44), est égal à

$$V = N_A\bar{V}_A + N_B\bar{V}_B$$

Vu que $\bar{V}_A \neq \bar{V}_B$, il est évident que le volume V et, partant, le coefficient $\gamma_B' = \gamma_B/V$, dans le cas général, sont fonctions de la composition de la solution.

Cependant, il existe un domaine déterminé des compositions dans lequel sont assurées à la fois la possibilité de négliger la dépendance de γ_B' vis-à-vis de la composition et l'éventualité d'existence de la solution en état condensé. L'une des réponses présentées dans l'item **7-10** indique ce domaine.

7-9 1. « $\Delta S < 0$ ».
C'est faux!

Comme on vient de s'en convaincre, lors de la formation d'une solution idéale le volume du système ne varie pas et l'effet thermique du processus est nul. C'est pourquoi, bien que le système décrit dans l'item 7-13 ait la possibilité de modifier son volume et d'échanger de chaleur avec l'extérieur (thermostat), dans le processus envisagé ceci ne se produit pas, c.-à-d. que le système se comporte comme s'il était isolé. Donc, tout ce qui a été exposé dans l'item 3-13 en ce qui concerne la variation d'entropie des systèmes isolés dans les transformations diverses lui convient parfaitement.

Compte tenu de ce que le processus envisagé de formation d'une solution idéale fait augmenter la probabilité thermodynamique d'état du système, choisissez dans l'item 7-13 une autre réponse.

2. « $N_B^l > N_B^g$ ».
C'est vrai.

La composition d'une phase liquide (et condensée) se distingue de celle de la phase gazeuse par la teneur élevée en constituant (B) dont la pression d'équilibre de vapeur (p_B°) est la moindre.

La loi de Raoult permet de définir la pression partielle de vapeur des constituants d'une solution idéale si ces constituants en état pur sont susceptibles de former une phase condensée dans des conditions imposées. Dans le cas contraire (le i-ième constituant pur est un gaz) le coefficient X_i dans l'équation (7.17) ne peut être égal à la pression de vapeur saturée d'un constituant donné en état pur p_i°, puisque cette valeur n'a pas de sens.

Pour ce cas on peut récrire l'équation (7.17) comme suit:

$$N_i^c = \frac{1}{X_i} p_i = \gamma_i p_i \qquad (7.31)$$

où γ_i est le facteur de proportionnalité caractérisant la solubilité du i-ième constituant (gaz) en phase condensée.

L'équation (7.31) porte le nom de *loi de Henry*. En mettant en jeu le rapport (7.16), on obtient:

$$G_i^\circ - \mu_i^\circ (T) = RT \ln X_i = RT \ln \frac{1}{\gamma_i}$$

D'où on voit que le coefficient γ_i obéit à la température, à la pression et aux propriétés du i-ième constituant, mais non pas à la composition de la phase condensée.

Dans le cas le plus simple, celui de la solution binaire, le solvant (A) étant un corps peu volatil (ceci signifie qu'à une température donnée $p_A^\circ \ll p$) et le soluté étant un gaz (B), on peut négliger la pression partielle de vapeur du solvant en phase gazeuse et estimer que $p \approx p_B$. Alors la loi de Henry se réduit à

$$N_B^c = \gamma_B p \qquad (7.32)$$

Il ressort de cette expression que ce sont la température et la pression dans le système ainsi que les propriétés du gaz lui-même qui régissent la teneur d'équilibre (solubilité) en gaz dans les conditions indiquées et que cette teneur ne dépend pas de la nature du solvant.

7-10 *Question de contrôle*

Dans quelles conditions imposées pour le cas élémentaire envisagé la solubilité du gaz B dans le corps A (loi de Henry) peut être exprimée à l'aide de la concentration c_B, c.-à-d. être présentée sous forme de l'équation

$$c_B = \gamma'_B p \qquad (7.33)$$

au lieu de l'équation (7.32) (on a en vue que le coefficient γ'_B, de même que γ_B, ne dépend pas de la composition du solvant)?

1. Pour $N_B^c \ll 1$ **7-13**
2. Pour $0 \leqslant N_B^c \leqslant 1$ **7-17**
3. Pour $N_B^c \gg 0$ **7-8**

7-11 2. « Le terme « partiel» a le sens tout différent dans les expressions « grandeur molaire partielle» et « pression partielle».

C'est faux!

En vertu de la loi de Dalton qui pour le mélange gazeux binaire est de la forme:

$$p = p_A + p_B$$

les pressions partielles p_A et p_B sont considérées comme un apport fait par des constituants correspondants à la pression totale du mélange gazeux, ce qui, en principe, ne se distingue pas du sens des autres grandeurs *partielles*.

A vrai dire, les pressions partielles sous leur forme traditionnelle ne peuvent être dénommées grandeurs molaires, car elles se rapportent à une quantité arbitraire de corps dans un volume donné (également arbitraire) du système. Par analogie avec des équations du type (7.44), on peut écrire la loi de Dalton sous sa forme générale en mettant en jeu les pressions partielles molaires $\bar{p}_A$ et $\bar{p}_B$:

$$p = n_A\bar{p}_A + n_B\bar{p}_B$$

L'application de la notion de grandeur partielle à la pression — grandeur intensive — n'est possible que dans le cas où le mélange gazeux est obtenu par introduction de plusieurs gaz dans le même volume constant et non pas par combinaison tout simple de plusieurs systèmes (pour laquelle on fait la somme de leurs volumes). La pression dépendra alors de la quantité de gaz pris et, par conséquent, deviendra une grandeur extensive.

Passez à l'item 7-7.

7-12 3. « $N_B^l < N_B^g$ ».
La réponse n'est pas correcte.

En fait, remplaçons dans le deuxième membre de l'inégalité choisie plus haut la fraction molaire N_B^g suivant l'équation (7.10)

$$N_B^l < \frac{p_B}{p} = \frac{p_B}{p_A + p_B}$$

et transformons cette inégalité:

$$\frac{p_A + p_B}{p_B / N_B^l} < 1$$

Conformément à la loi de Raoult (7.18)

$$p_A = N_A^l p_A^\circ \quad \text{et} \quad p_B = N_B^l p_B^\circ$$

donc l'inégalité peut être présentée comme suit:

$$\frac{N_A^l p_A^\circ + N_B^l p_B^\circ}{p_B^\circ} = N_A^l \frac{p_A^\circ}{p_A^\circ} + N_B^l < 1$$

La somme des fractions molaires des deux constituants pour une même phase de la solution binaire est toujours égale à l'unité ($N_A^l + N_B^l = 1$). Si l'on multiplie l'un des termes par le rapport p_A° / p_B° qui, d'après l'énoncé, est supérieur à l'unité, la somme doit aussi dépasser l'unité. L'inégalité que vous avez choisie aboutirait au résultat contraire.

Retournez à l'item 7-4 et choisissez une réponse correcte.

15—01132

7-13 1. « La loi de Henry peut être présentée sous la forme de l'équation (7.33) pour $N_B^c \ll 1$ ».
C'est juste.

Précisons maintenant comment varieront les caractéristiques thermodynamiques fondamentales des systèmes lorsque les solutions idéales y sont formées. Pour plus de simplicité, envisageons un système ne renfermant que deux constituants (A et B).

On va représenter le processus de formation d'une solution de la façon suivante. Les réactifs primaires A

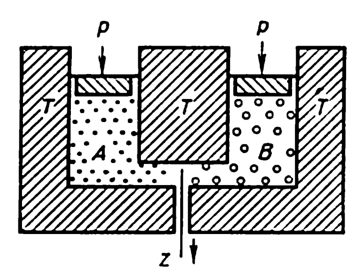


Fig. 7.2. Schéma du processus de formation d'une solution binaire à partir des corps purs

et B dont l'état d'agrégation est arbitraire (identique) se trouvent sous la même pression (extérieure) p dans deux récipients séparés (fig. 7.2). La solution se forme lorsqu'on ouvre la vanne z en faisant communiquer les récipients. Le système est mis dans le thermostat, la pression extérieure au cours du processus ne varie pas, c.-à-d. que le phénomène se déroule sous p = const et à T = const.

Déterminons la variation du potentiel isobare isotherme attachée à la formation de la solution. Au début ce potentiel pour le système envisagé est égal à

$$G_1 = n_A G_A^{\circ} + n_B G_B^{\circ} \quad (7.34)$$

où n_A et n_B sont les nombres de moles de constituants A et B; G_A° et G_B° les potentiels isobares molaires.

Après la formation de la solution le potentiel isobare du système, en vertu de (7.24), sera de la forme:

$$G_2 = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

Les potentiels chimiques des constituants A et B, formant une solution idéale, sont définis par l'équation (7.12)

$$\mu_A = G_A^{\circ} + RT \ln N_A$$
$$\mu_B = G_B^{\circ} + RT \ln N_B$$

7-13 De ce fait

$$G_2 = n_A G_A^\circ + n_B G_B^\circ + RT\,(n_A \ln N_A + n_B \ln N_B) \quad (7.35)$$

La variation du potentiel isobare du système dans le processus envisagé est définie par la différence

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

qui, compte tenu des équations (7.34) et (7.35), est égale à

$$\Delta G = RT\,(n_A \ln N_A + n_B \ln N_B) \quad (7.36)$$

Si l'on rapporte cette valeur à une mole de solution en formation, on obtiendra un *potentiel isobare de mélange*

$$\Delta G_{\text{mél}} = \frac{\Delta G}{n_A + n_B} = RT\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \quad (7.37)$$

Vu que les valeurs des fractions molaires N_A et N_B ne peuvent être supérieures à l'unité, pour toute composition de la solution l'expression (7.37) donne $\Delta G_{\text{mél}} < 0$ (dans les cas limites où $N_A = 1$ ou $N_B = 1$, on a $\Delta G_{\text{mél}} = 0$). Ainsi, pour les corps susceptibles de former une solution idéale, l'existence en solution est toujours un état thermodynamiquement plus stable que celle en état pur.

Trouvons maintenant la variation d'enthalpie du système lorsqu'il s'y forme une mole de solution, dite *enthalpie de mélange*. En mettant en jeu l'équation (4.13), on a:

$$\Delta H_{\text{mél}} = \Delta G_{\text{mél}} - T\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{mél}})}{\partial T}\right]_p \quad (7.38)$$

En prenant une dérivée par rapport à la température du potentiel isobare de mélange (7.37) et en faisant une substitution appropriée dans (7.38), on obtient:

$$\Delta H_{\text{mél}} = 0 \quad (7.39)$$

Donc, l'effet thermique de formation d'une solution idéale $\bar{Q}_p = -\Delta H$ est nul. Ceci signifie qu'il n'existe aucune interaction chimique entre les constituants d'une telle solution.

La variation de volume du système lors de la formation d'une solution idéale peut être définie à l'aide de l'équation (4.11):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$$

Si l'on écrit cette équation pour le cas de la formation d'une mole de solution, on obtient:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_{\text{mél}})}{\partial p}\right]_T = \Delta V \quad (7.40)$$

7-13 où ΔV est la différence entre le volume molaire de la solution V et le volume total des quantités appropriées de corps primaires $\Delta V = V - (N_A V_A^\circ + N_B V_B^\circ)$.

En partant de l'équation (7.37), il est aisé d'établir que le potentiel isobare de mélange $\Delta G_{mél}$ ne dépend pas de la pression p, puisqu'il n'y a aucune relation entre la composition assignée du système (c.-à-d. N_A et N_B) et la pression totale prescrite p. Donc, la dérivée dans le premier membre de l'égalité (7.40) est nulle et ceci signifie que $\Delta V = 0$.

Ainsi, le volume de la solution idéale est égal à la somme des volumes de ses constituants en état pur.

Etant donné que les valeurs de ΔH et ΔV sont nulles, on peut considérer la solution idéale comme un mélange tout simple de molécules (ou d'atomes) de constituants.

Question de contrôle

Comment variera l'entropie du système décrit lorsqu'il s'y forme une solution idéale?

1. $\Delta S < 0$ 7-9
2. $\Delta S = 0$ 7-22
3. $\Delta S > 0$ 7-19

7-14 1. « $N_{Ag} = N_{Au}$ ».
C'est faux!

L'égalité du pourcentage des deux constituants dans la solution ne signifie nullement l'égalité de leurs fractions molaires, puisque les différentes unités sont mises en jeu dans ces deux variantes d'expression de la composition. D'ailleurs, dans le cas des fractions molaires ces unités (atomes-grammes) pour les constituants de la solution ne sont pas les mêmes.

La masse d'un atome-gramme d'argent est égale environ à 108 g et d'un atome-gramme d'or à 197 g. En envisageant une masse arbitraire de solution (par exemple, 1000 g), on peut aisément déterminer les nombres d'atomes-grammes n_{Ag} et n_{Au} et le rapport des fractions molaires des constituants.

En partant du résultat obtenu, choisissez dans l'item 7-1 une réponse correcte.

7-15 1. « La loi de Henry est juste pour tout constituant d'une solution diluée ».

La réponse n'est pas correcte.

Comme il vient d'être mentionné, la pression de vapeur d'un *solvant* dans les solutions diluées obéit à la loi de Raoult :

$$p_A = p_A^\circ N_A^c \qquad (7.41)$$

qui ressemble par son apparence à la loi de Henry

$$p_i = \frac{1}{\gamma_i} N_i^c \qquad (7.42)$$

En fait, dans les deux cas la pression du constituant en phase gazeuse est proportionnelle à la fraction molaire de ce dernier en phase condensée. Cependant, il existe entre les lois de Raoult et de Henry une différence de principe : le facteur de proportionnalité de l'équation (7.41) représente la pression de vapeur saturée d'un constituant donné en état pur, tandis que le facteur de proportionnalité de l'équation (7.42) a un autre sens physique.

Ainsi, en partant du sens physique tout différent des expressions (7.41) et (7.42), il y a lieu de supposer que le solvant d'une solution diluée obéisse justement à la loi de Raoult et *non pas à la loi de Henry*. Donc, la réponse choisie n'est pas rigoureuse si la loi de Henry peut être appliquée au soluté B, ou est grossièrement inexacte si $p_B \neq (1/\gamma_B) N_B$.

Analysez tout ce qui a été exposé et choisissez dans l'item 7-19 une réponse juste.

7-16 2. « $N_{Ag} > N_{Au}$ ».
C'est vrai.

7.2. Grandeurs molaires partielles

Comme on sait, les grandeurs extensives (volume, entropie, potentiels isobare et isochore isothermes) obéissent à la loi de l'additivité: pour le système composé on peut définir chacune de ces grandeurs en faisant la somme de ses valeurs de toutes parties du système. Cependant, appliquée aux solutions, cette loi ne peut être mise en jeu qu'après l'introduction des notions thermodynamiques spéciales.

Dans le cas général toute propriété extensive de la solution n'est pas une somme simple des valeurs de cette propriété pour les quantités appropriées de constituants en état pur.

Comme Dmitri Mendéléev l'a démontré pour la première fois, les solutions (en particulier, liquides) ne peuvent être considérées comme un mélange tout simple de corps, car l'interaction chimique plus ou moins notable se produit toujours entre les constituants de la solution. Donc, l'état pur des corps ne coïncide pas avec leur état en solution. C'est pourquoi le volume de solution, par exemple, diffère toujours dans une telle ou telle mesure de la somme des volumes des réactifs primaires à partir desquels on a préparé cette solution. Ainsi, pour la solution binaire renfermant des constituants A et B a lieu une inégalité

$$v \neq n_A V_A^\circ + n_B V_B^\circ \tag{7.43}$$

où n_A et n_B sont les nombres de moles de constituants A et B en solution; V_A° et V_B° les volumes molaires de ces constituants en état pur.

La loi de l'additivité sera juste si l'on met en jeu, au lieu des grandeurs V_A° et V_B°, les volumes réels occupés par une mole de corps A et B en solution. On appelle ces volumes *volumes molaires partiels* des constituants et les désigne par $\overline{V}_A$ et $\overline{V}_B$. En utilisant les grandeurs partielles au lieu de l'inégalité (7.43), on peut écrire l'égalité:

$$v = n_A \overline{V}_A + n_B \overline{V}_B \tag{7.44}$$

En introduisant pour le i-ième constituant (arbitraire) la notion de grandeurs molaires partielles: enthalpie $\overline{H}_i$, entropie $\overline{S}_i$, potentiels isochore isotherme $\overline{F}_i$ et isobare isotherme $\overline{G}_i$, on peut établir des équations analogues qui déterminent la valeur d'une grandeur extensive appro-

7-16 priée pour toute la solution. Dans le cas de la solution binaire ces équations sont de la forme:

$$H = n_A\overline{H}_A + n_B\overline{H}_B \qquad (7.45)$$

$$S = n_A\overline{S}_A + n_B\overline{S}_B \qquad (7.46)$$

$$F = n_A\overline{F}_A + n_B\overline{F}_B \qquad (7.47)$$

$$G = n_A\overline{G}_A + n_B\overline{G}_B \qquad (7.48)$$

Question de contrôle

Est-ce que le sens du terme « partiel » dans les expressions « grandeur molaire partielle » et « pression partielle » est le même?

1. Le sens est le même — 7-7
2. Le sens est tout différent — 7-11

7-17 2. « Pour $0 \leqslant N_B^c \leqslant 1$ ».
C'est faux.

En vertu de la réponse choisie, l'équation (7.33) doit être juste pour toute teneur en constituant B en phase condensée.

En particulier, on y rapporte le cas où $N_B^c = 1$, c.-à-d. que le système ne renferme qu'un seul constituant B. Ceci conduit à l'absurde, puisque le constituant pur B dans des conditions imposées ne forme pas la phase condensée.

L'équation (7.33) se distingue de l'équation (7.32) par ce qu'on y met en jeu la *concentration* du constituant B en phase condensée au lieu de la fraction molaire N_B^c. On peut passer de N_B^c à c_B de la manière suivante:

$$N_B^c = \frac{n_B}{n_A + n_B} = v \frac{n_B/v}{n_A + n_B} = \frac{v}{n_A + n_B} c_B = V \cdot c_B$$

La substitution de cette valeur de N_B^c dans (7.32) fournit:

$$Vc_B = \gamma_B p$$

ou

$$c_B = \frac{\gamma_B}{V} p = \gamma_B' p$$

où V est le volume d'une mole de solution qui, d'après l'équation (7.44), est égal à

$$V = N_A \bar{V}_A + N_B \bar{V}_B$$

Puisque dans le cas général $\bar{V}_A \neq \bar{V}_B$, il est évident que le volume molaire de solution V et, partant, $\gamma_B' = \gamma_B/V$ sont fonctions de la composition. Mais ceci contredit l'énoncé qui figure dans la question de contrôle.

Analysez pour quelle composition de la solution on peut négliger γ_B' en fonction de la composition (bien qu'approximativement) et choisissez dans l'item 7-10 une réponse exacte.

7-18 2. « La loi de Henry n'est juste que pour le solvant d'une solution diluée».

La réponse est inexacte.

Comme il vient d'être mentionné, la pression de vapeur d'un solvant dans les solutions diluées obéit à la loi de Raoult

$$p_A = p_A^\bullet N_A^c$$

Malgré que cette loi ressemble par son apparence à la loi de Henry

$$p_i = \frac{1}{\gamma_i} N_i^c$$

il existe entre elles une différence de principe attachée au sens physique du facteur de proportionnalité: dans le premier cas ce facteur représente la pression de vapeur saturée d'un constituant donné en état pur, dans le deuxième, il a tout autre sens. De ce fait, il convient de considérer que le solvant d'une solution diluée obéit précisément à la loi de Raoult et *non pas à la loi de Henry.*

Pour pouvoir choisir parmi les autres réponses celle qui est bonne, il est nécessaire de préciser si la loi de Henry est juste pour le soluté. On peut le faire en mettant en jeu l'une des équations de Gibbs-Duhem (7.26). En établissant l'équation (7.26), on n'a imposé au système aucune restriction, aussi peut-on l'appliquer immédiatement à la solution en n'importe quelle phase.

Après la division par la somme $(n_A + n_B)$, l'équation (7.26) établie pour la phase condensée sera de la forme:

$$N_A^c \, d\mu_A + N_B^c \, d\mu_B = 0 \qquad (7.49)$$

Dans le cas de l'équilibre de phase les valeurs des potentiels chimiques μ_A et μ_B des constituants en phase condensée sont égales à celles des potentiels des constituants correspondants en phase gazeuse. Prenant la phase gazeuse pour un mélange de gaz parfaits, on a:

$$\mu_A = \mu_A(T) + RT \ln p_A$$

et

$$\mu_B = \mu_B(T) + RT \ln p_B$$

d'où (à $T = \text{const}$)

$$d\mu_A = RT \, d(\ln p_A)$$

et

$$d\mu_B = RT d(\ln p_B)$$

7-18 Substituant ces valeurs de $d\mu_A$ et $d\mu_B$ dans l'équation initiale (7.49), on obtient:

$$N_A^c RTd(\ln p_A) + N_B^c RTd(\ln p_B) = 0$$

ou

$$(1 - N_B^c)\frac{dp_A}{p_A} + N_B^c \frac{dp_B}{p_B} = 0 \qquad (7.50)$$

Il y a lieu de mettre à profit pour le solvant la loi de Raoult en la prenant sous la forme

$$p_A = p_A^{\bullet}(1 - N_B^c)$$

et en excluant avec son aide la grandeur p_P de l'équation (7.50). Alors, il ne reste dans l'équation que des variables p_B et N_B^c. Il ne sera pas difficile de la ramener, par intégration, à la forme la plus commode pour l'analyse de la relation entre p_B et N_B^c.

En se fondant sur cette analyse, choisissez dans l'item 7-19 une réponse juste.

7-19 1. « $\Delta S > 0$ ».
C'est vrai.

On peut arriver à ce résultat, par exemple, après avoir obtenu à l'aide de l'équation (4.10) une expression quantitative pour l'*entropie de mélange*. En particulier, pour la solution binaire

$$\Delta S_{\text{mél}} = \frac{\Delta S}{n_A + n_B} = -\left[\frac{\partial (\Delta G_{\text{mél}})}{\partial T}\right]_p =$$
$$= -R\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \quad (7.51)$$

7.4. Solutions réelles

Comme il a été indiqué précédemment (voir 7-4), la solution idéale est un modèle simplifié au maximum des systèmes à plusieurs constituants, ne reproduisant aucune interaction entre les constituants, sauf les collisions élastiques des molécules. Donc, l'emploi immédiat en pratique des régularités trouvées pour une solution idéale ne réussit qu'à condition de pouvoir négliger de telles interactions.

Ces régularités sont justes avec la plus grande précision pour les mélanges gazeux se trouvant sous basses pressions et à températures hautes, quand les propriétés des constituants sont proches de celles des gaz parfaits. Cependant, avec l'augmentation de pression, c.-à-d. avec la diminution de la distance entre les molécules de gaz, les particularités spécifiques de ces molécules commencent à se manifester de plus en plus: leur masse propre, caractère et intensité des interactions intermoléculaires. Il en résulte que l'état de chaque constituant dépendra alors des molécules entourant la molécule de ce constituant. Autrement dit, la solution cesse d'être un mélange tout simple de molécules, puisque l'état de chacune d'elles commence à obéir à la composition de la solution.

A l'état liquide et, surtout, solide les interactions spécifiques des constituants se manifestent plus sensiblement. Cependant, on peut indiquer deux cas particuliers dans lesquels il est possible tout de même d'utiliser directement des régularités trouvées pour les solutions idéales en vue de décrire les propriétés des solutions en phase condensée.

Le premier cas concerne les solutions dont les constituants ressemblent par leur nature chimique et par les dimensions et la forme de leurs molécules. Pour toute composition d'une telle solution les molécules de ses

constituants se trouvent dans les conditions qui diffèrent peu de celles ayant lieu dans un corps pur. C'est pourquoi la solution se rapproche par ses propriétés de la solution idéale. Cependant, comme les données expérimentales le démontrent, le nombre de systèmes de ce type est bien limité. Les lois des solutions idéales ne s'avèrent valables, avec une précision relativement haute et à toutes concentrations, que pour les systèmes dont les constituants sont doués de propriétés très voisines, par exemple pour les solutions liquides constituées de stéréo-isomères optiques *.

Le deuxième cas, beaucoup plus répandu, concerne les *solutions diluées* dans lesquelles la fraction molaire de l'un des constituants (du solvant) est voisine de l'unité et, de ce fait, la teneur en autres constituants est minime (plutôt infinitésimale).

Par la suite nous ne nous bornerons à considérer que les solutions diluées binaires en désignant le solvant par A et le soluté, par B.

Dans les solutions diluées les molécules de soluté sont isolées les unes des autres par un nombre considérable de molécules de solvant. Donc, dans ces solutions on n'observe que l'interaction des molécules de solvant entre elles (analogue à celle qui se produit dans le corps pur) et des molécules de solvant avec celles de soluté mais les molécules de soluté n'interagissent pratiquement pas entre elles. En partant de ce qui précède, trouvons l'enthalpie de mélange pour une solution diluée:

$$\Delta H_{\text{mél}} = H - (N_A H_A^\circ + N_B H_B^\circ) \qquad (7.52)$$

On peut présenter l'enthalpie H d'une mole de solution par l'expression (7.45), alors au lieu du rapport (7.52) on obtiendra:

$$\Delta H_{\text{mél}} = (N_A \overline{H}_A + N_B \overline{H}_B) - (N_A H_A^\circ + N_B H_B^\circ) \qquad (7.53)$$

Plus le nombre relatif de molécules de B en solution est minime, plus faiblement influera leur interaction avec les molécules de A sur l'état de ces dernières. La valeur molaire partielle de l'enthalpie du solvant se rapprochera finalement de l'enthalpie molaire du corps pur A:

$$\lim_{N_A \to 1} \overline{H}_A = H_A^\circ$$

* Les stéréo-isomères optiques (en état liquide) sont les corps identiques par toutes leurs propriétés, sauf leur action sur la lumière polarisée.

7-19 Si l'on tient compte de ce que $\bar{H}_B$ et H_B° sont des valeurs finies, on trouvera à l'aide de (7.53) que

$$\lim_{N_A \to 1} \Delta H_{\text{mél}} = \lim_{N_B \to 0} [N_B(\bar{H}_B - H_B^\circ)] = 0 \qquad (7.54)$$

c.-à-d. que l'enthalpie de mélange pour une solution diluée sera proche de zéro.

Il est aisé de se convaincre de façon analogue que pour une solution diluée la variation de volume au cours du mélange sera proche de zéro.

Ainsi, pour les solutions diluées les particularités principales des solutions idéales s'avèrent justes (bien qu'approximativement). Ceci permet d'appliquer aux solutions diluées la théorie quantitative des solutions idéales. En particulier, la pression de vapeur de solvant au-dessus de la solution diluée peut être trouvée à l'aide de la loi de Raoult (7.18).

Question de contrôle

Déterminer si la loi de Henry (7.31) est juste pour les solutions diluées.

1. Elle est juste pour n'importe quel constituant de la solution — 7-15
2. Elle n'est juste que pour le solvant $\left(p_A = \frac{1}{\gamma_A} N_A^c\right)$ — 7-18
3. Elle n'est juste que pour le soluté $\left(p_B = \frac{1}{\gamma_B} N_B^c\right)$ — 7-26
4. Elle n'est juste pour aucun constituant — 7-27

7-20 3. « Variante III ».
C'est faux!

La pression totale de vapeur en fonction de la composition de la phase condensée est exprimée par

$$p = f(N_B^c) \qquad (7.55)$$

et en fonction de la composition de la vapeur par

$$p = f(N_B^g) \qquad (7.56)$$

Ces relations dans la variante III du diagramme sont représentées par une même ligne. Vu que la même pression figure dans le premier membre des équations (7.55) et (7.56), alors, d'après votre réponse, pour toute valeur de p la composition de la phase condensée et celle de la vapeur doivent coïncider. Cependant, lors de l'examen de la question de contrôle dans l'item 7-4 vous avez pu vous convaincre qu'il n'en est pas ainsi pour les solutions idéales. Il n'y a aucune raison de s'attendre au résultat qualitativement différent pour les solutions réelles aussi. Ainsi, les relations (7.55) et (7.56) doivent être représentées dans le diagramme par des courbes diverses.

Afin de définir la disposition mutuelle régulière de ces courbes, il est utile d'avoir en vue que les compositions des phases en équilibre entre elles doivent se trouver sur une horizontale commune dont la position est déterminée par la pression totale de vapeur.

En se fondant sur ce qui précède, choisissez dans l'item 7-23 parmi les trois variantes proposées du diagramme représenté fig. 7.4 celle qui est bonne.

7-21 3. « Le nombre de degrés de liberté maximal dans un système renfermant le propane et le butane est égal à l'unité ».

La réponse n'est pas bonne.

On voit de la règle des phases

$$f = k - \Phi + 2$$

que pour tout système le nombre de degrés de liberté f maximal est obtenu si le système est homogène, c.-à-d. que $\Phi = 1$. Même pour le système unitaire la règle des phases fournit $\Phi = 1 - 1 + 2 = 2$. Quant au système envisagé, il est binaire.

Passez à l'item 7-28 et choisissez une réponse correcte.

7-22 2. « $\Delta S = 0$ ».
C'est faux!

Comme il a été indiqué dans l'item **3-13**, la variation d'enthalpie n'est égale à zéro que pour les processus d'équilibre des systèmes isolés.

Le système décrit dans l'item **7-13** peut être considéré comme isolé malgré la possibilité de variation du volume et d'échange de chaleur avec l'extérieur (thermostat). Le fait est que le processus lui-même ne s'accompagne pas d'une variation de volume du système et son effet thermique est nul.

Cependant, le phénomène de mélange dans les conditions envisagées n'est pas un processus d'équilibre, puisqu'il s'accompagne d'une variation du potentiel isobare isotherme du système.

Il s'ensuit que $\Delta S \neq 0$. Après avoir défini avec une précision beaucoup plus grande à quel type de processus se rapporte la formation de la solution idéale dans des conditions données, choisissez dans l'item **7-13** une réponse juste.

7-23 $\ll f(N_B^{max}) + RT[(1 - N_B^{max})\ln(1 - N_B^{max}) +$

$$+ N_B^{max}\ln N_B^{max}] = 0 \gg \qquad (7.57)$$

La réponse est juste.

Il est aisé d'obtenir cette équation à l'aide des équations (7.51) et (7.58) si l'on part de la condition $\Delta G_{mél} = 0$ et remplace N_A par $(1 - N_B)$.

Pour les solutions concentrées (y compris les solutions régulières) la loi de Raoult n'est pas valable. De plus, le caractère des écarts à cette loi est lié de façon déterminée au signe de l'enthalpie de mélange $\Delta H_{mél}$. On peut observer cette liaison d'une manière plus évidente en mettant en jeu des notions moléculaires cinétiques sur la nature des solutions.

L'interaction entre les constituants d'une solution réelle fait varier l'état énergétique de leurs molécules. A cet égard, la formation de la solution réelle peut être assimilée à la réaction chimique. La quantité d'énergie dégagée (ou absorbée) par un système à la suite de la réaction s'y déroulant représente la différence entre les énergies de liaison des molécules (atomes, ions) dans les produits de la réaction et les réactifs primaires. De ce point de vue, l'effet endothermique dû à la formation d'une solution signifie que l'énergie dépensée pour détruire les liaisons intermoléculaires des corps initiaux purs dépasse l'énergie dégagée lors de l'apparition de nouvelles liaisons intermoléculaires des constituants de la solution. Autrement dit, la liaison des molécules dans cette solution est plus faible que celle dans le corps pur. Leur évaporation à partir de la solution doit être plus facile et la pression d'équilibre de vapeur doit être supérieure à celle calculée suivant la loi de Raoult.

Les solutions pour lesquelles $\Delta H_{mél} > 0$ et $p_i > N_i^c p_i^\circ$ ont reçu le nom de *solutions à déviation positive* (de l'idéalité).

Dans le cas contraire où $\Delta H_{mél} < 0$, l'interaction entre différentes molécules en solution est plus forte devant l'interaction entre molécules identiques dans les corps purs. C'est pourquoi la pression d'équilibre de vapeur du i-ième constituant au-dessus de la solution s'avère inférieure à celle observée au-dessus du corps pur ($p_i < N_i^c p_i^\circ$). Ces solutions sont appelées *solutions à déviation négative*.

La figure 7.3 représente schématiquement la dépendance de la composition de la phase condensée par rapport

7-23 aux pressions partielles des constituants et à la pression totale de vapeur au-dessus de la solution binaire. Le diagramme *a* se rapporte aux solutions à déviation positive et le diagramme *b* aux solutions à déviation négative. Les lignes en pointillé montrent les dépendances appropriées pour les solutions idéales (suivant la loi de Raoult).

Pour la description quantitative des solutions réelles concentrées on peut utiliser toutes les relations justes pour les solutions idéales, si, en raison de ce qui a été dit dans l'item 4-14, on met en jeu les activités au lieu

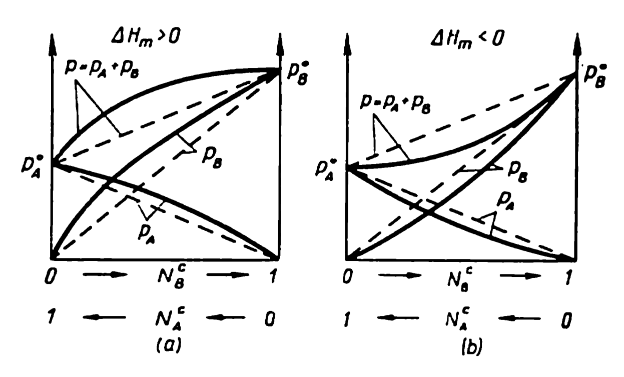


Fig. 7.3. Pression de vapeur en fonction de la composition d'une phase condensée dans le système à deux constituants à T = const (la ligne continue indique la solution réelle)

des concentrations et les fugacités des constituants correspondants au lieu des pressions (la substitution de p_i à f_i n'est indispensable que dans le cas des pressions totales suffisamment hautes dans le système). De plus, l'activité et la fugacité sont considérées comme des fonctions de la teneur non seulement en constituant donné (i-ième constituant) mais aussi en tous les autres constituants de la solution. Le type de ces fonctions obéit au caractère concret de l'interaction chimique des constituants et ne peut donc être défini à l'aide des méthodes de la thermodynamique classique. Pour les cas isolés on a obtenu les résolutions théoriques approchées de ce problème grâce aux méthodes de la physique statistique, mais le procédé le plus général est la détermination expérimentale de l'activité et de la fugacité pour des conditions imposées.

On fait appel ordinairement aux diagrammes d'état pour la généralisation et l'analyse des données expérimentales concernant les systèmes binaires et ternaires.

7-23 On obtient l'un des types du diagramme d'état d'un système binaire (diagramme p-N) par représentation graphique conjointe de la dépendance de la pression totale de vapeur au-dessus de la solution par rapport à la composition de la phase condensée (voir fig. 7.3) ainsi que par rapport à la composition de la phase gazeuse; de plus, les compositions des deux phases sont portées sur le même axe des coordonnées. Un tel diagramme est représenté schématiquement fig. 7.4. A la différence de la figure 7.3, les points de l'axe des abscisses correspondant aux constituants purs dans la figure 7.4, sont marqués

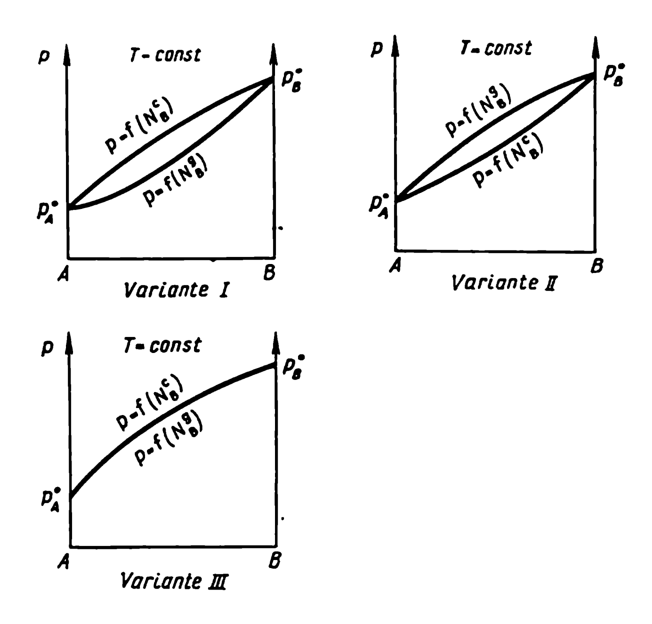


Fig. 7.4. Pression de vapeur au-dessus d'une solution en fonction de la composition des phases condensée et gazeuse (il n'y a qu'une variante du graphique qui est bonne)

par des symboles de ces constituants (A et B). (Pour les diagrammes d'état une telle désignation est généralement admise.) On peut exprimer quantitativement la composition d'une solution à l'aide des fractions molaires ou du pourcentage (massique) de l'un des constituants. En tant que caractéristique de la composition des phases condensée et gazeuse, on a utilisé dans la figure 7.4 des fractions molaires correspondantes du constituant B (N_B^c et N_B^g).

7-23 *Question de contrôle*

Le diagramme d'état est représenté fig. 7.4 en trois variantes dont la différence réside dans la disposition mutuelle des courbes $p = f(N_B^c)$ et $p = f(N_B^g)$.

Etant donné qu'un tel diagramme doit refléter qualitativement des régularités générales de toutes les solutions, y compris les solutions idéales, choisissez parmi les trois variantes proposées celle qui est bonne.

1. Variante I **7-28**
2. Variante II **7-30**
3. Variante III **7-20**

7-24 2. « Le nombre de degrés de liberté maximal dans un système renfermant le propane et le butane est égal à 2».

C'est faux!

On voit de la règle des phases

$$f = k - \Phi + 2$$

que pour tout système on obtient le nombre de degrés de liberté f maximal dans le cas d'un système homogène, c.-à-d. que $\Phi = 1$. En tenant compte de ce que le système envisagé est binaire et en mettant en jeu la règle des phases, on peut aisément se convaincre de l'erreur commise et trouver une réponse juste.

Passez à l'item 7-28.

7-25 1. « $f(N_B^{max}) = 0$ ».

La réponse n'est pas correcte.

Comme on voit de l'énoncé, la désignation $f(N_B)$ se rapporte à l'enthalpie de mélange qui obéit à la composition de solution, c.-à-d. à la fraction molaire du constituant B. Cependant, il n'y a aucune raison d'admettre que l'enthalpie de mélange sera nulle si la fraction molaire du constituant B assume une valeur maximale possible. Au contraire, pour un grand nombre de solutions la fonction $\Delta H_{\text{mél}} = f(N_B)$ ne s'annule que dans le domaine de dilutions très importantes: pour $N_B \to 0$.

Conformément à l'analyse faite dans l'item 7-26, la solution ne peut avoir une composition à laquelle $\Delta G_{\text{mél}} \geqslant 0$. Donc, la solubilité du corps B sera conditionnée par une valeur de N_B correspondant au passage du potentiel isobare de mélange des valeurs négatives aux valeurs positives. Ainsi, au point de saturation de la solution en corps B doit être remplie l'égalité

$$\Delta G_{\text{mél}} = 0$$

Ceci doit servir de base pour établir l'équation permettant de calculer N_B^{max}.

Passez à l'item 7-26 et choisissez une réponse correspondante.

7-26 3. « Dans le cas des solutions diluées la loi de Henry est juste pour le soluté».

C'est vrai.

Les méthodes de la thermodynamique ne permettent pas de déterminer théoriquement le domaine des concentrations dans lequel telle ou telle solution réelle peut être considérée comme diluée, de même que définir le degré de précision atteint pour cette solution par mise en jeu des lois des solutions idéales. On est amené à résoudre ces problèmes par voie expérimentale. D'après les données expérimentales, les solutions des non-électrolytes se comportent comme des solutions diluées, si la fraction molaire du soluté se trouve dans des limites de $N_B \leqslant \leqslant 0{,}01$. On rencontre également des solutions qui peuvent être considérées comme diluées pour des valeurs de N_B atteignant 0,1 et même plus. Dans les solutions des électrolytes les déviations de l'idéalité se manifestent déjà à une teneur très faible en soluté ($N_B \geqslant 10^{-6}$), ce qui est dû aux particules (ions) chargées électriquement y présentes.

Convenons d'appeler solutions concentrées, indépendamment de la proportion réelle du soluté, celles pour lesquelles les régularités propres aux solutions diluées ne sont pas justes. La description théorique (quantitative) générale des propriétés des solutions concentrées est un problème extrêmement difficile dont la résolution sort du cadre de la thermodynamique classique.

Cependant, on sait un nombre relativement grand de solutions concentrées pour lesquelles l'entropie de mélange réelle se distingue peu de la valeur déterminable par l'expression (7.51). Autrement dit, la variation d'entropie liée à la formation de la solution peut être trouvée pour ces dernières de la même façon que pour la solution idéale:

$$\Delta S_{\text{mél}} = -R\,(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B)$$

En même temps, ces solutions ne sont pas idéales, puisque

$$\Delta H_{\text{mél}} \neq 0 \quad \text{et} \quad \Delta V \neq 0$$

Ces systèmes ont reçu le nom de *solutions régulières*. Leur étude permet de passer du modèle simplifié au maximum (solution idéale) à la description des propriétés des solutions concentrées réelles. En particulier, sur l'exemple des solutions régulières on peut analyser quantitativement les conditions dans lesquelles la solution devient saturée, c.-à-d. que la dissolution ultérieure d'un corps dans l'autre devient impossible.

7-26 Si deux corps (A et B) sont mis en contact, la diffusion de ces corps l'un dans l'autre se produira, ce qui aboutira à la formation de solutions de B dans A, et vice versa. Ce processus peut se poursuivre seulement jusqu'à ce qu'il s'accompagne d'une diminution du potentiel isobare isotherme du système (à $T =$ const et sous $p =$ const). Autrement dit, seules les solutions ayant une composition pour laquelle le potentiel isobare de mélange $\Delta G_{\text{mél}} < 0$ sont susceptibles de se former.

Pour toute solution on peut exprimer le potentiel isobare de mélange par l'enthalpie et l'entropie de mélange à l'aide de l'équation (4.28):

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}} \tag{7.58}$$

S'il se forme une solution *idéale*, $\Delta H_{\text{mél}} = 0$, $\Delta S_{\text{mél}} > 0$ et, comme nous l'avons déjà vu, le potentiel isobare de mélange obtenu est toujours négatif. Ceci signifie que la diffusion mutuelle des corps A et B ne s'arrêtera qu'après leur disparition totale; la composition de la solution obtenue correspondra toujours au rapport des réactifs primaires.

Dans le cas de la solution *réelle* l'enthalpie de mélange est différente de zéro et susceptible de prendre n'importe quelle valeur, soit négative, soit positive. Si la solution est régulière, c.-à-d. que l'entropie de mélange est définie pour elle à l'aide de (7.51), on aura $\Delta S_{\text{mél}} > 0$ pour toute composition. Si, d'ailleurs, $\Delta H_{\text{mél}} < 0$, en vertu de l'égalité (7.58) on aura $\Delta G_{\text{mél}} < 0$ pour toute composition. Alors, comme dans le cas de la solution idéale, la solubilité mutuelle des constituants doit être illimitée. Cependant, pour $\Delta H_{\text{mél}} > 0$ l'existence d'un domaine des compositions où $\Delta H_{\text{mél}} > T\Delta S_{\text{mél}}$ et, partant, $\Delta G_{\text{mél}} > 0$, devient possible. Il est évident que les solutions d'une composition correspondante ne peuvent se former, et la solubilité des corps A et B l'un dans l'autre sera limitée. On peut étendre cette conclusion aux solutions pour lesquelles l'équation (7.51) n'est pas juste, c.-à-d. aux solutions non régulières. Il est important seulement que pour toute composition la condition $\Delta S_{\text{mél}} > 0$ soit respectée. Mais le cas contraire est possible également (surtout pour les solutions solides), quand $\Delta S_{\text{mél}} < 0$. La solubilité peut alors s'avérer limitée même pour $\Delta H_{\text{mél}} < 0$.

7-26 *Question de contrôle*

Choisissez l'une des équations citées ci-après à l'aide de laquelle on peut calculer la solubilité du corps B (sa fraction molaire N_B^{max} maximale possible) pour le cas où la solution binaire formée est régulière et qu'on dispose de données expérimentales, caractérisant l'enthalpie de mélange en fonction de la composition $\Delta H_{mél} = f(N_B)$.

1. $f(N_B^{max}) = 0$ 7-25
2. $(1 - N_B^{max}) \ln (1 - N_B^{max}) + N_B^{max} \ln N_B^{max} = 0$ 7-29
3. $f(N_B^{max}) + RT [(1 - N_B^{max}) \ln (1 - N_B^{max}) + N_B^{max} \ln N_B^{max}] = 0$ 7-23

7-27 4. « La loi de Henry n'est juste pour aucun constituant de la solution diluée».

La réponse n'est pas correcte.

En se bornant, comme auparavant, à l'examen des solutions binaires, on vérifie l'applicabilité de la loi de Henry au soluté B. On peut le faire en mettant en jeu l'équation de Gibbs-Duhem (7.26) qui, après la division par la somme $(n_A + n_B)$, sera de la forme:

$$N_A^c \, d\mu_A + N_B^c \, d\mu_A = 0 \tag{7.59}$$

En établissant l'équation (7.26), on n'a imposé aucune restriction, aussi peut-on l'appliquer à la solution en phase condensée.

En présence de l'équilibre de phase on peut trouver les valeurs des potentiels chimiques μ_A et μ_B en phase condensée en tenant compte de ce qu'elles sont égales à celles des potentiels des constituants correspondants en phase gazeuse. En considérant la phase gazeuse comme un mélange de gaz parfaits, on a:

$$\mu_A = \mu_A(T) + RT \ln p_A$$

et

$$\mu_B = \mu_B(T) + RT \ln p_B$$

d'où

$$d\mu_A = RTd(\ln p_A)$$

et

$$d\mu_B = RTd(\ln p_B)$$

Substituant ces valeurs de $d\mu_A$ et de $d\mu_B$ dans l'équation initiale (7.59), on obtient:

$$N_A^c RTd(\ln p_A) + N_B^c RTd(\ln p_B) = 0$$

ou

$$(1 - N_B^c) \frac{dp_A}{p_A} + N_B^c \frac{dp_B}{p_B} = 0 \tag{7.60}$$

Mettons à profit maintenant pour le solvant la loi de Raoult en l'écrivant sous la forme: $p_A = p_A^\circ (1 - N_B^c)$. La substitution appropriée dans l'équation (7.60) fournit:

$$(1 - N_B^c) \frac{p_A^\circ d(1 - N_B^c)}{p_A^\circ (1 - N_B^c)} + N_B^c \frac{dp_B}{p_B} = 0$$

ou, après quelques transformations,

$$d(1 - N_B^c) + N_B^c \frac{dp_B}{p_B} = 0$$

$$\frac{dp_B}{p_B} = \frac{dN_B^c}{N_B^c}$$

7-27 L'intégrale de cette égalité est égale à

$$\ln p_B = \ln N_B^c + \ln \frac{1}{\gamma_B} \qquad (7.61)$$

où $\ln 1/\gamma_B$ est la constante d'intégration.

Il est aisé de voir que l'équation obtenue (7.61) correspond parfaitement à la loi de Henry, car elle se réduit facilement à

$$N_B^c = \gamma_B p_B$$

Donc, la réponse choisie n'est pas bonne, au moins par rapport au constituant B. Il ne reste que résoudre si la loi de Henry est juste pour le constituant A, ayant en vue que le sens physique de cette loi est essentiellement différent du sens de la loi de Raoult.

Retournez à l'item 7-19 et choisissez une réponse correcte.

7-28 « Variante I ».
La réponse est bonne.

Dans le diagramme d'état pour les systèmes renfermant des phases liquide et gazeuse la courbe supérieure $p = f(N_B^l)$ est appelée *ligne de liquide* et la courbe inférieure $p = f(N_B^v)$, *ligne de vapeur*. Pour une certaine

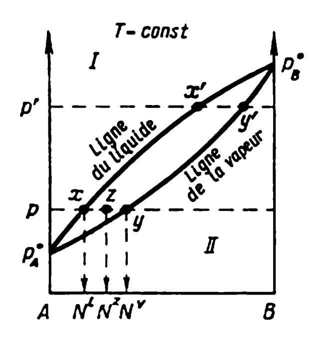


Fig. 7.5. Diagramme *p-N* pour le système à deux constituants: I est le domaine de vapeur et II, le domaine de liquide

pression totale dans le système (par exemple, *p* dans la figure 7.5) la composition d'équilibre des phases liquide et vapeur peut être facilement trouvée à partir du diagramme suivant les points d'intersection de l'horizontale correspondante avec la ligne de liquide (point *x*) et la ligne de vapeur (point *y*).

7.5. Règle des phases

Lors de l'étude des équilibres de phase à l'aide des diagrammes d'état, il est très utile de connaître le nombre de paramètres indépendant les uns des autres que l'on peut faire varier (ou se donner arbitrairement) sans que le nombre et le type de phases, renfermées dans le système, soient modifiés. Ce nombre de variables indépendantes est appelé *nombre de degrés de liberté thermodynamiques*. On peut le trouver comme une différence entre le nombre de paramètres nécessaires au minimum à la description complète du système et le nombre d'équations indépendantes qui traduisent les conditions d'équilibre de ce système.

Si le système renferme *k* constituants répartis entre Φ phases, sa description complète exige l'indication de

a) fractions molaires de $(k - 1)$ constituants dans chacune des Φ phases (il ne convient pas d'indiquer la

fraction molaire de l'un des constituants, puisque la somme des fractions molaires de tous les constituants de chaque phase doit être égale à l'unité);

b) conditions d'existence du système qui sont caractérisées en général par deux paramètres — pression et température (dans le cas général on peut avoir n paramètres où $n \lesseqgtr 2$).

Ainsi, pour la description d'un système on doit prescrire $(k - 1)\,\Phi + 2$ paramètres.

Les conditions d'équilibre d'un système hétérogène dans le cas élémentaire, lorsqu'il ne s'y produit pas une réaction chimique, se ramènent à l'égalité du potentiel chimique de chacun des constituants dans toutes les phases Φ (voir 4-14). Par exemple, pour le premier constituant on a:

$$\mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{\mathrm{II}};\ \ \mu_1^{\mathrm{II}} = \mu_1^{\mathrm{III}};\ \ldots;\ \mu_1^{(\Phi-1)} = \mu_1^{\Phi} \qquad (7.62)$$

(l'indice supérieur signifie le numéro de la phase à laquelle se rapporte le potentiel chimique). Donc, pour chacun des k constituants on peut établir $(\Phi - 1)$ équations de type (7.62) et obtenir totalement $k\,(\Phi - 1)$ équations.

En somme, le nombre cherché de degrés de liberté thermodynamiques du système sera égal à

$$f = (k-1)\,\Phi + 2 - k\,(\Phi - 1)$$

ou

$$f = k - \Phi + 2 \qquad (7.63)$$

L'expression (7.63) a reçu le nom de *règle des phases* ou *règle de Gibbs.*

En fonction du nombre de degrés de liberté on appelle les systèmes

invariants si $f = 0$;

monovariants si $f = 1$;

divariants si $f = 2$, et ainsi de suite.

A l'aide de la règle des phases on peut établir aisément, par exemple, que le système unitaire ($k = 1$) sera invariant s'il y coexiste $\Phi = k + 3 - f = 1 + 2 - 0 = 3$ phases. L'invariance signifie qu'un état d'équilibre donné ne peut être réalisé qu'à une seule combinaison déterminée des paramètres (dans ce cas p et T). C'est justement à cet état que correspondent les points ternaires dans les diagrammes de type fig. 6.2 et 6.3, envisagés précédemment.

Pour $\Phi = 2$ le système unitaire doit être monovariant, c.-à-d. que l'équilibre de phase dans le système sera maintenu fixe lors de la modification de l'un des paramètres, la température par exemple. Mais la modification

7-28 du deuxième paramètre — pression — doit se produire en fonction déterminée de la température et non arbitrairement. Comme nous l'avons vu dans l'item 6-4, cette dépendance pour les différentes combinaisons de phases (pour la composition de phase diverse du système) est présentée par des courbes correspondantes dans les diagrammes d'état des systèmes unitaires.

Pour $\Phi = 1$ le système à un constituant devient divariant. Ceci signifie que l'homogénéité du système peut être maintenue fixe lors de la modification indépendante de deux paramètres: pression et température. A cet état dans les diagrammes de type fig. 6.2 et 6.3 correspondent les domaines à deux dimensions de vapeur, de liquide et de cristaux (pour chaque modification cristalline il y a un domaine isolé).

Ce qu'il est exposé confirme que le sens physique déterminé peut être attribué à tous les éléments géométriques du diagramme d'état (points, lignes, domaines), comme il a été fait dans l'item 6-4.

Question de contrôle

Quel nombre de degrés de liberté maximal peut avoir un système renfermant le propane et le butane?

1. Trois 7-31
2. Deux 7-24
3. Un 7-21

7-29 2. « $(1-N_B^{max}) \ln (1-N_B^{max}) + N_B^{max} \ln N_B^{max} = 0$ ».

La réponse n'est pas correcte.

Une telle équation signifie que $\Delta S_{mél} = 0$. Cependant, il n'y a aucune raison de considérer que l'entropie de mélange devient nulle au moment où la fraction molaire du constituant B prend une valeur maximale. Au contraire, en vertu de l'équation (7.51), la condition $\Delta S_{mél} = 0$ pour les solutions régulières n'est remplie qu'à $N_B = 0$ (ou $N_B = 1$, mais ceci signifie l'absence totale du solvant A).

Comme il a été indiqué dans l'item 7-26, le domaine des compositions irréalisables dans un système en équilibre est caractérisé par des valeurs positives du potentiel isobare de mélange. Il est évident qu'à la limite de ce domaine la grandeur $\Delta G_{mél}$ doit changer de signe en passant d'ailleurs par zéro. Donc, la solubilité du corps B est conditionnée par une valeur de N_B pour laquelle

$$\Delta G_{mél} = 0$$

Cette condition doit servir de base pour établir l'équation permettant de calculer N_B^{max}.

Retournez à l'item 7-26 et choisissez une réponse juste.

7-30 « Variante II ».
C'est faux!

Pour s'en convaincre, il faut construire un tel diagramme pour la solution idéale. Ce diagramme ne doit se distinguer du cas général (fig. 7.4) que par le caractère linéaire de la pression totale de vapeur en fonction de la composition de la phase condensée $p = f(N_B^c)$. En fait, pour chacun des constituants de la solution idéale la loi de Raoult est valable:

$$p_A = p_A^\circ N_A^c = p_A^\circ - N_B^c p_A^\circ$$

$$p_B = p_B^\circ N_B^c$$

C'est pourquoi la pression totale de vapeur trouvée suivant la loi de Dalton sera égale à

$$p = p_A + p_B = p_A^\circ + (p_B^\circ - p_A^\circ) N_B^c$$

c.-à-d. qu'elle est fonction linéaire de N_B^c.

En ce qui concerne le rapport entre les compositions des phases condensée et gazeuse, il n'y a aucune raison de s'attendre à une distinction qualitative entre les solutions idéales et réelles. Donc, sous toute pression totale, c.-à-d. pour n'importe quelle horizontale représentée fig. 7.4, le rapport entre N_B^c et N_B^g doit correspondre aux régularités établies lors de l'examen de la question de contrôle dans l'item 7-4 (en confrontant cette question de contrôle avec la figure 7.4, faites attention sur ce que dans la figure $p_A^\circ < p_B^\circ$, tandis que dans l'item 7-4 $p_A^\circ > p_B^\circ$).

Retournez à l'item 7-23 et choisissez une réponse juste en se fondant sur ces régularités.

7-31 1. « Le nombre de degrés de liberté maximal dans le système renfermant le propane et le butane est égal à 3».

C'est vrai.

Ainsi, on ne peut exprimer le nombre total de degrés de liberté possibles d'un système binaire qu'à l'aide du diagramme d'état à trois dimensions (volumétrique). Cependant l'emploi pratique de ces diagrammes n'est pas commode. C'est pourquoi on se borne ordinairement aux sections à deux dimensions d'un diagramme volumétrique, que l'on obtient en assignant une valeur déterminée (arbitraire) à l'une des variables indépendantes.

Dans le diagramme fig. 7.5 la température est un paramètre fixé. L'imposition de la condition T = const fait, naturellement, diminuer le nombre de degrés de liberté de l'unité. De ce fait, dans les diagrammes de ce type le sens des éléments géométriques est analogue à leur sens dans les diagrammes des systèmes unitaires: les lignes correspondent à l'équilibre biphasé, les domaines à deux dimensions (I et II) à l'état monophasé.

Le diagramme fig. 7.5 permet de résoudre une série de problèmes pratiquement importants. Avec son aide on peut observer comment varieront les compositions d'équilibre du liquide et de la vapeur lors de la modification de la pression totale (si la température reste constante). Par exemple, la composition du liquide sous pression p est caractérisée par l'abscisse du point x et sous pression p' par l'abscisse du point x'. Les compositions correspondantes de la vapeur sont définies par les coordonnées des points y et y'.

Si l'on admet que seules les compositions du liquide et de la vapeur sont portées sur l'axe des abscisses, le domaine se trouvant entre la ligne de vapeur et la ligne de liquide n'aura alors pas de sens physique. Cependant, on attribue à l'axe des abscisses un troisième paramètre — la composition de tout le système hétérogène. Dans ce cas tout point entre les lignes de vapeur et de liquide acquiert le sens. Par exemple, le point z donné par la composition de N_B^z et par la pression p représentera un système hétérogène renfermant le liquide de composition N_B^l et la vapeur de composition N_B^g. La position du point z entre les points x et y est définie par le rapport des quantités de liquide et de vapeur présents dans le système. Ainsi, le diagramme d'état permet de trouver pour le système hétérogène non seulement les *compositions* des phases coexistantes mais aussi le *rapport de leurs masses.*

7-31 Enfin, l'introduction d'un paramètre supplémentaire tel que la composition du système dans son entier permet, à l'aide des diagrammes d'état, de déterminer aisément si le système binaire envisagé se trouve, à température, pression et composition totale données, en états liquide, gazeux ou hétérogène.

La figure 7.5 est l'un des types de diagrammes d'état existant en grand nombre. On a consacré une section spéciale de la chimie physique — *analyse physico-chimique* — à la construction et à l'analyse de tels diagrammes dont l'exposé n'entre pas dans le cadre du présent ouvrage.

TABLE DES MATIÈRES